UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA" IAȘI



Introducere în studiul chimiei fizicale

Metodele termodinamice

PETRU BOGDAN

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA" IAȘI



Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi aniversează un secol şi jumătate de la momentul fondării sale, care este, în acelaşi timp, momentul inaugural al învăţământului superior românesc, organizat pe baze moderne.

Colecţia EXCELLENTIA - 150, coordonată de prof. univ. dr. Gheorghe Iacob, îşi propune să reunească lucrări reprezentative - stabilite de fiecare facultate -, dedicate personalităţilor vieţii universitare ieşene.

Redactor: M. Pricop
Coperta: Manuela Oboroceanu
Tehnoredactori: Florentina Crucerescu, Adrian Bîrzu, Ana Stan, Liliana Hîncu, Florin Vaipan

ISBN 978-973-703-557-8

700109 – Iaşi, str. Pinului, nr. 1A, tel./fax: (0232) 314947
http:// www.editura.uaic.ro e-mail: editura@uaic.ro

Introducere în studiul chimiei fizicale

Metodele termodinamice

PETRU
BOGDAN

Ediție îngrijită de
Adrian Bîrzu

Studiu introductiv de
Mircea-Odin Apostu



EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA" IAȘI
2010

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
BOGDAN, PETRU
Introducere în studiul chimiei fizicale / Petru Bogdan; ed. îngrijită de Adrian Bîrzu. - Iaşi : Editura Universităţii "Al. I. Cuza", 2010
ISBN 978-973-703-557-8

I. Bîrzu, Adrian (ed.)

544

TABLA DE MATERII

NOTĂ ASUPRA EDIȚIEI

În intervalul 1921-1929, profesorul Petru Bogdan, de la Facultatea de Științe a Universității din Iași, a publicat primul curs de chimie fizică din România, intitulat *Introducere în studiul chimiei fizicale*:

- Partea I, *Teoria cinetică*, a fost publicată în 1921, la editura Casa Școalelor;

- Partea a II-a, *Metodele termodinamice*, partea a III-a, *Introducere în electrochimie* și partea a IV-a, *Radioactivitatea și structura materiei,* au fost publicate la Iași, în 1924, 1928 și, respectiv, 1929, la Institutul de Arte Grafice Viața Românească.

Volumul de față reia integral partea a II-a, păstrîndu-se inclusiv inconsecvențele terminologice ale autorului și particularitățile lingvistice ale epocii. Publicarea acestuia în colecția EXCELLENTIA - 150 se datorează faptului că este cel mai reprezentativ din seria celor patru volume.

Iași, ianuarie 2010 Adrian Bîrzu

STUDIU INTRODUCTIV

Profesorul Petru Bogdan (1873-1944), personalitate de prim rang a științei, este inițiatorul chimiei fizice în România. A obținut licența la Facultatea de Științe din Iași și, ulterior, lucrează în Germania cu Ostwald și Van't Hoff. Obține titlul de doctor în Germania cu o teză referitoare la numerele de transport ale ionilor. În anul 1924 profesorul Petru Bogdan primește titlul de doctor honoris causa al Universității din Nancy iar în anul 1926 este ales membru titular al Academiei Române.

Paginile următoare sunt o încercare de poziționare a operei profesorului Petru Bogdan în contextul anilor în care și-a desfășurat prodigioasa activitate. Accentul a fost pus pe volumul intitulat *Termodinamica*, fără a uita nici un moment celelalte cărți și articolele de o netăgăduită valoare.

Seriozitatea modului de lucru al profesorului e vizibilă chiar din prefața cărții unde sunt indicate sursele bibliografice principale – tratate de fizică, de chimie „fizicală" și jurnale științifice importante ale acelei perioade: „Journal de Chimie Physique", „Zeitschrift für Physikalische Chemie", „Zeitschrift für Elektrochemie". Tot cu această ocazie cititorul este avizat că sunt urmate metodele de expunere specifice chimiei fizice, metode consacrate în acea epocă de către Van't Hoff și Nernst.

În introducere, profesorul Petru Bogdan subliniază importanța metodei termodinamice în formularea principiilor fundamentale ale chimiei. Într-o manieră succintă, sunt evocați oamenii de știință ce au contribuit în mod determinant la dezvoltarea domeniului termodinamicii: Gibbs, Duhem, Planck, apoi Van't Hoff, Nernst, Ostwald, Arrhenius și Le Chatelier.

Deosebit de utile și interesante sunt paginile rezervate recapitulării unor noțiuni fundamentale și „fixării" anumitor termeni. De exemplu, discutând mișcarea ordonată și mișcarea dezordonată, autorul explică distincția clară între lucru mecanic și căldură. Reprezentarea grafică a proceselor în coordonate $p - V$, introdusă de Clapeyron, este explicată și apoi utilizată în

mod elegant pe parcursul cărţii.

Noţiunile introduse sunt adesea fixate prin prezentarea de aplicaţii. De exemplu, în cadrul prezentării „dilatării şi comprimării izoterme a unui gaz perfect", este explicată în mod clar legătura între echilibru şi reversibilitate. Precizarea în text sau în notele de subsol a bibliografiei specifice utilizate asigură cititorului posibilitatea accesului la lucrările originale, lucru foarte important pentru o înţelegere completă şi corectă a conceptelor.

Conceptele moderne sunt analizate în mod riguros. Astfel, în prezentarea primului principiu al termodinamicii este demontată, plecând în esenţă de la observaţii experimentale, teoria „caloricului indestructibil". Experimentele lui Joule realizate începând cu anul 1842 sunt discutate extensiv, demonstrând astfel clar principiul echivalenţei lucrului mecanic şi căldurii. Rezultatele experimentelor lui Joule, Hirn etc. sunt exprimate într-o formă concisă, utilizând conceptul de energie a unui sistem. Petru Bogdan concluzionează: „formele de energie se pot transforma unele în altele" şi „Nu poate apărea o cantitate nouă a unui fel de energie fără să dispară în acelaşi timp o cantitate echivalentă a altei forme de energie." Astfel în mod elegant se demonstrează imposibilitatea construirii unui *perpetuum mobile* de speţa I. Odată enunţat principiul I al termodinamicii, Petru Bogdan se apleacă asupra acestuia şi îi dă o interpretare bazată pe teoria cinetico-moleculară, specificând în final că „între legea I şi teoria cinetică, acordul e perfect". Această atitudine de subliniere a convergenţei celor două teorii este consecvent urmată de autor pe tot parcursul cărţii. În termeni moderni, am putea spune că Petru Bogdan este preocupat să ofere cititorilor săi justificări cinetico-moleculare pentru concluziile la care se ajunge în cadrul termodinamicii. Preocuparea pentru interpretări bazate pe structura la nivel molecular a materiei este clară. Astfel este analizat foarte atent raportul capacităţilor termice C_P/C_V în cazul gazelor, făcându-se legătura cu cazul moleculor monoatomice, biatomice etc.

Trecând la gazele reale, se remarcă studiul unor aspecte foarte interesante cum ar fi efectul Joule - Thomson. În tratarea acestui efect este utilizată ecuaţia lui van der Waals şi se explică prin intermediul temperaturii de inversie comportamentul aparent deosebit al gazelor H_2 şi He la

temperaturi obişnuite. Astfel au putut fi explicate o serie de observaţii obţinute în experimentele de lichefiere cu maşina Linde – Hampson.

O discuţie extrem de captivantă legată de capacitatea termică a vaporilor saturaţi conduce la înţelegerea a diverse fenomene dintre care menţionăm pe cele de condensare – evaporare, active în atmosferă.

Este remarcabilă utilizarea unei bibliografii de înaltă calitate ştiinţifică. De exemplu, capitolul dedicat termochimiei este, în acord cu nota de subsol a profesorului Petru Bogdan, „aproape în întregime după Sackur, *Lehrbuch der Termochemie und der Thermodynamik*". Capitolul este remarcabil şi prin aceea că poate fi utilizat chiar şi azi, fără a necesita adăugiri esenţiale. Este de remarcat discuţia legată de importanţa stărilor de agregare ale participanţilor la o reacţie chimică, precum şi discutarea efectelor termice asociate formării soluţiilor. Sunt subliniate legăturile stabilite de către Van't Hoff între proprietăţile chimice şi căldurile de reacţie. Deosebit de consistentă este discutarea pe baza teoriei disociaţiei electrolitice a căldurilor de neutralizare studiate de Thomson şi Berthelot. În cadrul acestui capitol sunt introduse şi corelaţiile între căldurile de ardere şi structura chimică, stabilite de către Thomsen. Evident, este discutată legea lui Hess precum şi legea lui Kirchhoff.

Este remarcabilă introducerea la nivel incipient a noţiunii de afinitate chimică, în lumina cercetărilor lui Thomsen (1851) şi Berthelot (1861).

Principiul al II-lea al termodinamicii este introdus cu atenţie, plecând de la studiul unui ciclu Carnot şi subliniind că transformările sunt reversibile. Este demontată teoria caloricului indestructibil, adoptată chiar şi de către Carnot. Se remarcă prezentarea a diverse formulări ale principiului al II-lea şi anume enunţul lui Carnot, postulatul lui Clausius, formularea lui Sir W. Thomson, precum şi o formulare bazată pe studiul proceselor reversibile şi ireversibile (Boltzmann, Planck). Noţiunile de reversibilitate şi ireversibilitate sunt bine introduse prin diverse exemple.

Legătura strânsă între principiul al II-lea al termodinamicii şi teoria cinetico-moleculară este subliniată în mod clar. Deosebit de interesante sunt aplicaţiile principiului II, de exemplu explicarea variaţiei „anormale" a temperaturii de topire a apei cu presiunea, fenomenele capilare, explicarea stabilităţii picăturilor mai mari etc. Se remarcă discuţia critică a diverselor rezultate din literatura vremii relativă la proprietăţile capilare şi nu numai.

În acest capitol sunt abordate probleme fundamentale legate de temperatura absolută şi temperatura termodinamică, imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut, conceptul de disipare (W. Thomson) şi analiza degradării energiei. Se evidenţiază faptul că degradarea energiei nu este observată decât la nivel macroscopic şi că „la molecule şi atomi" nu există „o degradare a energiei". Mai mult, Petru Bogdan indică într-o notă de subsol „Entropie = evoluţie", lucru care exprimă într-o manieră extrem de concisă asocierea sensului natural de desfăşurare a proceselor cu noţiunea de entropie.

Utilizând entropia introdusă de Clausius, sunt analizate procesele reversibile şi ireversibile. Noţiunea de entropie este folosită într-o serie de aplicaţii la studiul căldurii de evaporare – metoda Lippmann, disocierea gazelor – metoda creşterii entropiei şi metoda lui Van't Hoff etc.

Foarte importante sunt referirile la chimie şi procesele chimice prin intermediul exemplelor şi concluziilor obţinute în urma aplicării noţiunilor şi metodelor termodinamicii. Amintim aici stabilirea „legii maselor în echilibru" sau izoterma de reacţie datorată lui Guldberg şi Waage pe baza variaţiei de entropie în procesul de disociere a gazelor. Aplicând „principiul creşterii entropiei", este obţinută şi „izocora de reacţie" a lui Van't Hoff. Aceste relaţii sunt, într-adevăr, „două relaţii fundamentale ale chimiei".

Plecând de la cele două relaţii menţionate anterior, izoterma şi „izocora de reacţie", sunt introduse principiul Le Châtelier – Braun şi principiul lui Van't Hoff referitor la „reacţiile chimice şi lucrul mecanic exterior". De asemenea, este introdusă funcţia energie liberă F (Helmholtz) şi se afirmă că „variaţia ei este o măsură a capacităţii de producere de lucru mecanic exterior". Diversele potenţiale termodinamice, utilizate frecvent în lucrările lui Duhem, Gibbs, Roozeboom, Max Planck, Sackur etc., sunt prezentate succint.

Lucrările lui Boltzmann stau la baza stabilirii legăturii între entropie şi noţiunea de probabilitate termodinamică de stare. Petru Bogdan scrie: „transformările naturale – ireversibile – sînt caracterizate prin creştere de entropie şi creştere de probabilitate de stare". Aplicând relaţia $S = k \ln W$ la gazele perfecte, se răspunde la trei întrebări foarte interesante legate de legea de distribuţie a vitezelor, de expresia entropiei şi de forma ecuaţiei de stare a unui gaz perfect. Problema repartiţiei energiei după gradele de libertate este

tratată pe baza lucrărilor lui Maxwell, Boltzmann şi Gibbs.

Căldura specifică a corpurilor solide este prezentată în lumina studiilor realizate de Dulong şi Petit, Boltzmann şi Einstein pe baza teoriei cuantelor a lui Planck. Autorul tratează în detaliu această problemă, reliefând rolul important al teoriei cuantelor în explicarea valorii căldurilor specifice la temperaturi joase. Petru Bogdan afirmă despre teoria cuantelor dată de Planck că „introducerea ei în ştiinţă înseamnă întinderea ipotezei atomice la energie". Sunt prezentate rezultatele obţinute de Einstein şi este amintită şi formula lui Debye, mult mai simplu de utilizat. Teoria cuantelor este aplicată ulterior şi gazelor, având la bază în special studiile lui Perrin.

Noţiunea de afinitate chimică, intens dezbătută în epoca respectivă, este discutată într-o manieră critică. Sunt prezentate diversele opinii ale lui Bergmann, Berthelot, Berzelius etc. Este prezentată metoda lui Van't Hoff, care a dat o interpretare corectă conceptului de afinitate chimică şi a oferit posibilitatea exprimării ei numerice. Abordarea lui Nernst, care a condus la „teorema căldurii a lui Nernst" sau principiul al III-lea al termodinamicii, încheie acest capitol.

Capitolul al IV-lea este dedicat teoriei soluţiilor, unde autorul subliniază că aceste aspecte pot fi tratate atât în cadrul teoriei cinetice, cât şi al termodinamicii. Sunt tratate aspecte diverse cum ar fi solubilitatea gazelor în lichide, scăderea presiunii de vapori a soluţiilor, presiunea osmotică etc.

Solubilitatea gazelor este discutată în principal pe baza lucrărilor lui Henry. Petru Bogdan argumentează prin calcule în ce mod legea lui Henry poate oferi informaţii asupra modificărilor stării moleculare a substanţelor la trecerea din starea de gaz în soluţie.

În tratarea presiunii osmotice, sunt prezentate o varietate de observaţii şi date experimentale, iar în final este dedusă formula obţinută de Van't Hoff, care asimila comportamentul particulelor dizolvate cu acela al unui gaz. În continuare sunt studiate soluţiile izotonice şi se prezintă diversele metode utilizate: metoda plasmolizei, metoda hemolizei şi metoda lui Tammann. Exemplele date sunt relevante pentru concepţia unificatoare a lui Petru Bogdan asupra naturii fenomenelor. Aspecte experimentale din fizică, chimie şi biologie sunt tratate în mod unitar pe baza aceloraşi legităţi ale naturii. Proprietăţile coligative sunt tratate complet din punct de vedere termodinamic

prin intermediul demonstraţiilor şi comparaţiilor cu rezultatele experimentale.

Capitolul al V-lea este consacrat rezultatelor obţinute în urma determinărilor de mase moleculare, determinări realizate pe baza măsurării densităţii gazelor sau a proprietăţilor soluţiilor. Accentul este pus pe diversele anomalii observate, care au fost „punctul de plecare pentru descoperirea unor importante fenomene noi". Remarcăm în cadrul acestui capitol analiza echilibrelor în sisteme omogene şi eterogene, analiză bogat ilustrată de rezultate experimentale.

Cu ocazia tratării solubilităţii lichidelor, se introduce reprezentarea grafică a diagramelor de fază şi legea de repartiţie a lui Nernst. Se demonstrează că această lege este valabilă în forma originală doar dacă nu intervin modificări ale numărului de particule dizolvate (de exemplu prin asocieri, disocieri etc.).

Petru Bogdan abordează cu interes problema presiunii de vapori a amestecurilor de lichide, analizând diversele tipuri de diagrame presiune – compoziţie. În mod natural, discuţia este continuată cu distilarea fracţionată unde se explică compoziţia distilatului şi a fracţiei reziduale pe baza curbei presiune – compoziţie. În acest context, este explicată existenţa amestecurilor cu punct de fierbere constant (amestecuri azeotrope), care iniţial erau considerate combinaţii chimice. Pe baza experimentelor lui Roscoe şi Dittman, Petru Bogdan spune că „imediat ce schimbăm presiunea de fierbere se schimbă şi compoziţia lichidului rămăşiţă, care fierbe la temperatură constantă".

Plecând de la anomaliile legate de determinările de mase moleculare pe baza proprietăţilor soluţiilor, Petru Bogdan subliniază necesitatea studiului soluţiilor solide (capitolul al VI-lea), al disociaţiei electrolitice (capitolul al VII-lea) şi al sistemelor coloidale.

În capitolul dedicat fenomenului de disociaţie electrolitică, sunt evocaţi oamenii de ştiinţă care au contribuit la astfel de studii, iar în final profesorul spune „acel care, fără îndoială, rezolvă complet chestiunea, e Svante Arrhenius (1887)". Este subliniat clar faptul că implicaţiile acestei teorii au fost neaşteptate la vremea respectivă şi că aceasta a influenţat în mod radical înţelegerea unor fenomene din chimie, biologie etc. Din studiul influenţei substituenţilor asupra constantei de disociere a acizilor şi bazelor, se relevă

informaţii utile „pentru fixarea unor formule structurale şi chiar pentru consideraţii stereochimice".

Acest capitol este destul de amplu, în total acord cu interesul deosebit al profesorului Petru Bogdan pentru aspectele electrochimice. Referirile la o serie de lucrări proprii, indicate în note de subsol, ne conving încă o dată de faptul că preocupările savantului Petru Bogdan erau la nivelul provocărilor epocii.

Din demonstraţiile prezentate se observă rădăcinile noţiunii de potenţial chimic şi, plecând de la anumite neconcordanţe între teorie şi experiment, se sugerează necesitatea introducerii coeficienţilor de activitate, deci în final a înlocuirii concentraţiei cu activitatea.

În capitolul al VIII-lea, „Influenţa maselor. Studii de dinamică chimică", este introdusă noţiunea de viteză de reacţie pe baza lucrărilor lui Guldberg şi Waage, care au reuşit să explice prin legea simplă a „acţiunii maselor" observaţii experimentale care aparent nu au legătură între ele. Sunt abordate diverse tipuri de echilibre chimice, variaţia vitezei de reacţie cu temperatura, influenţa catalizatorilor asupra vitezei de reacţie etc. Este important de menţionat că efectul catalizatorilor este corect precizat – „influenţează pe *v*" (viteza de reacţie), dar „nu influenţează starea de echilibru". Este de remarcat discuţia asupra proprietăţilor catalitice ale enzimelor, care subliniază sensibilitatea acestora la diverşi factori şi caracterul relativ complex al comportării lor.

Fenomenele de adsorbţie sunt abordate în capitolul al IX-lea, intitulat „Acţiuni de suprafaţă. Adsorbţie". Foarte interesante sunt discuţiile proprietăţilor solidelor în funcţie de „starea de divizare mecanică a corpurilor". Efectul dimensiunii particulelor asupra proprietăţilor este precizat în mod corect, în mare parte pe baza analogiei cu corpurile lichide (Vigneron). Chiar Petru Bogdan stabileşte că „o pulbere solidă foarte fin divizată ar avea o tensiune de vapori mai mare decât a alteia cu grăunţele mai mari şi decât a solidului cu suprafaţa plană"[1]. Fără a exagera, aceste studii sunt şi astăzi de un real ajutor, în special celor care abordează domenii considerate foarte actuale precum termodinamica sistemelor nanometrice, sinteza şi caracterizarea

[1] „Annales scientifiques de l'Université de Jassy", tome IX, 1915.

nanomaterialelor etc.

Fenomenele de difuzie (capitolul al X-lea) sunt explicate în acord cu cercetările lui Fick şi Nernst.

Prezentarea termodinamicii realizată de Petru Bogdan se încheie cu capitolul al XI-lea, „Coloizi", care are la bază în principal studiile lui Graham. Sistemele coloidale sunt încadrate în categoria mai vastă a sistemelor disperse. Prezentarea coloizilor include metodele de preparare, proprietățile optice, stabilitatea soluțiilor coloidale, comportarea în câmp electric precum şi diversele aplicații ale chimiei coloidale în chimia analitică, anorganică şi organică, în biologie şi în tehnică.

Dovadă a importanței acordate surselor bibliografice precum şi a formării sale la şcoala germană de chimie fizică este şi afirmația din finalul cărții – „În special de mare folos ne-a fost *Chimia teoretică* a lui Nernst, pe care o cităm necontenit şi din care am luat multe tabele numerice".

Încheiem aici această scurtă prezentare, nu înainte de a invita cititorul să se îmbogățească prin lectura operei profesorului Petru Bogdan.

Iaşi, ianuarie 2010 Mircea-Odin Apostu



PUBLICAȚIILE LUI PETRU BOGDAN

Articole

1. *Über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen*, teză de doctorat, Berlin, 1901.
2. *L'influence des substances étrangères sur la solubilité de la phénylthiourée et de l'acide borique dans l'eau*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 2 (1903), p. 95.
3. *L'influence des substances non-électrolytes sur la tension des vapeurs de l'acide acétique dissous dans un milieu dissolvant. I-ère partie.*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 2 (1903), p. 302.
4. *L'influence des substances non-électrolytes sur la tension des vapeurs de l'acide acétique dissous dans un milieu dissolvant. II-ème partie*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 3 (1904), p. 35.
5. *Sur la polymérisation des liquides*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 3 (1904), p. 223.
6. *Dissociationszustand der Salpetersäure*, „Zeitschrift für Elektrochemie", vol. 11 (1905), p. 824.
7. *Dissociationszustand der Salpetersäure in Wasser-ether-Gemischen*, „Zeitschrift für Elektrochemie", vol. 12 (1906), p. 489.
8. *L'état de dissociation de l'acide azotique dans les mélanges d'eau et d'éther*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 4 (1906), p. 108.
9. *L'équation de van der Waals et l'état liquide*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 4 (1906), p. 151.
10. *Leitvermögen von Chlorwasserstoff und von Salpetersäure in wässerigen Lösungen*, „Zeitschrift für Elektrochemie", vol. 13 (1907), p. 596.
11. *Le poids moléculaire des liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine", vol. 1, (1913-13), p. 115.
12. *Über die Polymerisation der Flüssigkeiten*, „Zeitschrift für Physikalische Chemie", vol. 82 (1913), p. 107.
13. *Les liquides considérés comme formés de molécules complexes*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 7 (1913), p. 139.

14. *La vitesse du son dans les liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine", vol. 2 (1913-14), p. 30.
15. *Contribution à l'étude des corps solides et liquides au point de vue de leur structure moléculaire*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 8 (1914), p. 363.
16. *Contribution à l'étude des corps solides et liquides au point de vue de leur structure moléculaire – Suite*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 9 (1915), p. 68.
17. *Nouvelles application de la théorie de van der Waals*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 10 (1920), p. 25.
18. *Considération sur la constitution des substances liquides*, „Journal de Chimie Physique", vol. 30 (1933), p. 581.
19. *Polarisation moléculaire et la constante capillaire*, „Ann. Sc. Univ. Jassy", tom 25 (1939), p. 54.
20. *Nouvelles application du Parachore*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine", vol. 22 (1939), p. 104.
21. *La tension superficielle des corps liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine", vol. 25 (1943), p. 318.
22. *La théorie cinétique des corps liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine", vol. 26 (1943), p. 4.

Cărţi

1. *Analiza volumetrică*, Editura Viaţa Românească, Iaşi, 1918.
2. *Lecţii de fizică experimentală*, Editura Viaţa Românească, Iaşi, 1921.
3. *Introducere în studiul Chimiei fizice.*
   Partea I, Teoria cinetică, Ed. II, Editura Casa Şcoalelor, Bucureşti, 1929.
   Partea a II-a, Metodele termodinamice, Editura Arte Grafice, Iaşi, 1924.
4. *Introducere în electrochimie*, Editura Casa Şcoalelor, Bucureşti, 1928.
5. *Radioactivitatea şi structura materiei*, Editura Casa Şcoalelor, Bucureşti,1929.

PREFAȚA AUTORULUI

În publicația de față, redăm lecțiile ținute la Facultatea de științi a Universității din Iași. Dînd la lumină acest curs, ne gîndim să punem la îndămîna studenților o carte românească de care se simte atîta nevoe și urmărim același scop ca și în partea I, "Teoria cinetică", acel al unei introduceri în studiul fenomenelor chimice. Studiul Chimiei fizicale fiind foarte vast, ne mulțămim să ajungem la rezultatul ca un student, care a urmărit cu atenție cursul și lucrările de laborator, să poată ceti apoi orice publicație relativă la Chimia fizicală și să o poată înțălege, fără multe sforțări; voim cu alte cuvinte să punem studențimea în stare de a putea ataca apoi orice problemă de Chimie teoretică.

Pentru redactarea cursului s'a cercetat o bogată literatură; pe lîngă tratatele de fizică bine cunoscute, Jamin și Bouty, Violle, Chappuis și Berget, Ollivier, Grimsehl, Christiansen, Lang, Müller-Pouillet, Clemens Schaefer, Lommel, Warburg etc., ne-am mai servit de bogata literatură a Chimiei fizicale, Ostwald, Nernst, Van't Hoff, Arrhenius, Kohlrausch, Le Blanc, Küster, Lewis, Sackur, Perrin, H. Vigneron; în special pentru unile capitole, ne-am folosit de expunerile din Sackur (*Thermochemie und Thermodynamik*) și Nernst (*Theoretische Chemie*), precum și J. Perrin, *Les atomes*. Natural, ne-am folosit și de cele trei periodice, Journal de Chimie physique, Zeitschrift für physikalische Chemie și Zeitschrift für Elektrochemie. Metodele de expunere sînt acelea adoptate pentru Chimia fizicală de Van't Hoff și Nernst; în genere, literatura se servește de dînsele și deci ele apar ca ceva stabilit pentru cîtăva vreme, așa că familiarizînd pe studenți cu dînsele, îi punem în stare de a înțălege mai ușor diferitele publicații.

Această a doua fascicula a putut fi tipărită numai mulțămită ajutorului dat de Senatul universitar, din fondul înscris în buget pe 1924, pentru tipărirea de cărți; de asemenea "Banca Iașilor" a binevoit a ni da un ajutor de cinci mii de lei. Exprimăm aici tuturor mulțămirile noastre.

Iași, August 1924 — Petru Bogdan

INTRODUCERE

Chimia s'a dezvoltat neîndoios pe baza concepției atomice și moleculare. Această concepție n'ar fi fost poate îndestulătoare pentru rezolvirea diferitelor probleme ce și le pune chimia, din cauza dificultăților matematice ce se ivesc în tratarea acestor probleme. De aceea principiile fundamentale generale ale chimiei au fost formulate numai după ce oamenii de știință au avut la îndămînă o nouă metodă de cercetare teoretică, metoda termodinamică.

Întrebuințată întîia oară pe la 1873 de Horstmann, ea fu dezvoltată de către Gibbs, Duhem și Planck și fixată în trăsăturile ei generale și mai ales în metodele de aplicare, pe cari le întrebuințăm și noi în volumul de față, de către Van't Hoff, Nernst, Ostwald, Arrhenius și Le Chatelier.

Urmînd planul ce ni l-am propus, de a da îndrumările fundamentale ale științii, vom dezvolta în acest volum principiile termodinamicei și vom arăta în ce chip ele pot fi întrebuințate la rezolvirea problemelor de chimie. Mai înainte însă de a ne ocupa de legile termodinamicei, credem necesar ca să reamintim unele noțiuni fundamentale și să fixăm unii termini, care urmează a fi necontenit întrebuințați în dezvoltările ce vor urma.

Mișcare ordonată și dezordonată

Dacă asupra unui corp lucrează o putere P, care-l mișcă printr'un mediu fără rezistență, corpul descrie pe direcția puterei drumul s și capătă forța vie $\frac{mv^2}{2}$, dacă a plecat din repaos[1]. Între lucrarea mecanică executată și variația forței vii, avem relația

$$\frac{mv^2}{2} = Ps$$

care constituie teoremul forțelor vii. Mișcarea ce o ia corpul în acest caz o numim ordonată; moleculele corpului descriu drumuri paralele. Din contra,

[1] Forța vie este energia cinetică (*n. ed.*).

mişcarea moleculelor gazurilor, lichidelor etc., aşa cum am descris-o în fascicola I (*Teoria cinetică*), este o mişcare dezordonată. Forţa vie a acestei mişcări dezordonate alcătueşte căldura.

Reprezentare grafică

Fizica arată că starea unui corp e bine cunoscută cînd cunoaştem volumul V, temperatura T a acelui corp, precum şi presiunea p, la care el este supus. Între p, V şi T putem stabili totdeauna o relaţie de forma

$$f(p,V,T)=0$$

aşa că numai două din variabile apar ca independente.

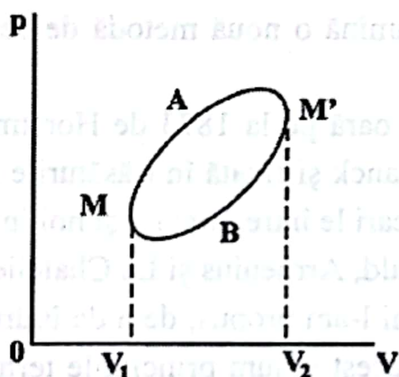


Fig. 1

Clapeyron alege ca variabile independente p şi V; el raportează valorile lor la două axe de coordonate rectangulare. La o păreche de valori (p,V) corespunde un punct M, care este numit punct figurativ (fig. 1). Cînd corpul sufere schimbări, p şi V variază, iar M descrie un arc de curbă MM'. Cînd în urma acestor schimbări curba se închide, se zice că corpul a suferit schimbări în ciclu închis. Cînd întrebuinţăm asemenea reprezentări grafice, este nevoe să arătăm totdeauna şi direcţia mişcării punctului M, de exemplu de la M la M' prin A ori prin B.

Reprezentarea grafică a lui Clapeyron permite să obţinem cu multă uşurinţă valoarea lucrării mecanice efectuate de un corp cînd acel corp trece dintr'o stare M în alta, M', pe drumul MAM'. Dacă presiunea are valoarea p în punctul A, lucrul mecanic elementar corespunzător variaţiei de volum dV este pdV. Pentru o variaţie a volumului de la V_1 la V_2 lucrarea mecanică va fi

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Pentru a calcula pe A, va trebui să exprimăm pe p în funcţie de V şi să efectuăm integrarea. Dacă V_1 e volumul corespunzător lui M şi V_2 valoarea corespunzătoare lui M', se vede că valoarea lui A este dată de suprafaţa cuprinsă între curba MAM', axa volumelor şi liniile MV_1 şi MV_2. Pentru ramura de curbă MBM', lucrarea mecanică este dată de suprafaţa cuprinsă între ramura de curbă MBM', axa V şi liniile MV_1 şi MV_2. Se vede de aici că lucrarea mecanică efectuată de corp, cînd punctul figurativ M merge din M în M', atîrnă de drumul străbătut de punct. Deoarece pe o curbă MAM' punctul figurativ se poate mişca fie în direcţia MAM', fie în direcţia contrară, M'AM, expresiunea lui A va avea o însămnătate deosebită în cazul întîi de acea a cazului al doilea. Dacă se obţine către exterior lucrare mecanică atunci cînd punctul se mişcă pe direcţia MAM', invers, A reprezintă lucrare mecanică executată din exterior asupra corpului, cînd punctul figurativ se mişcă de la M' la M prin A.

Pentru cazul cînd punctul figurativ descrie curba închisă MAM'BM în direcţia arătată prin modul cum se succed aceste puncte şi dacă A este lucrul mecanic executat către exterior în cazul mişcării pe MAM', putem reprezenta prin

$$A' = \int_{V_2}^{V_1} p dV$$

lucrarea mecanică executată din exterior pentru mişcarea pe curba M'BM; se zice despre A că e lucru mecanic cîştigat, despre A' că e lucru mecanic consumat, iar diferenţa $A - A'$, corespunzătoare ariei închise de curbă, este lucrul mecanic efectuat către exterior de corp; cînd punctul figurativ merge de la MAM'BM, aria închisă de curbă reprezintă deci lucrare mecanică cîştigată, iar în cazul cînd direcţia mişcării e opusă, adică MBM'AM, avem lucru mecanic consumat ori absorbit de corp.

Se înţălege că dacă cunoaştem cum variază V în funcţie de p, putem calcula lucrul mecanic săvîrşit ori absorbit de corp şi prin integrale de forma

$$\int_{p_1}^{p_2} V dp$$

În rîndurile cari urmează, vom căuta să facem o aplicaţie a celor expuse mai sus.

Dilatarea ori comprimarea izotermă a unui gaz perfect

Gazurile perfecte se caracterizază prin relaţia cunoscută

$$pV = RT$$

care li se aplică cînd luăm din ele o moleculă-gr. În caz cînd facem dilatarea ori comprimarea lor aşa că temperatura T rămîne neschimbată, avem o dilatare ori comprimare izotermă.

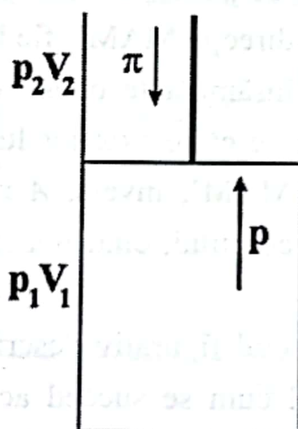


Fig. 2

Molecula-gr. de gaz perfect ne-o închipuim pusă într'un corp de pompă prevăzut cu un piston (fig. 2). La presiunea p_1 volumul molecular este V_1, iar la presiunea p_2 acest volum are valoarea V_2 . Valoarea temperaturii constante este T. Cînd pistonul se rîdică în sus, el trebue să învingă presiunea exterioară π; pentru o creştere de volum dV, lucrul mecanic executat către exterior este πdV . Se vede că valoarea acestui lucru mecanic atîrnă de π; cu cît π este mai mare, cu atît lucrul mecanic obţinut este şi el mai mare. Dar pentru ca pistonul să se poată rîdica, fiind împins de presiunea p a gazului, trebue ca să avem necontenit $\pi < p$. Atunci valoarea cea mai mare ce-o poate avea π este p şi pistonul se va putea mişca în sus cînd π va diferi de p cu o cantitate foarte mică, dp. Pentru astfel de valori ale lui π, foarte apropiate de p, expresiunea

$$\pi dV = pdV$$

reprezintă valoarea maximă a lucrului mecanic executat de gaz în dilatarea lui. Pentru dilatarea gazului perfect de la V_1 la V_2, lucrarea mecanică este

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Dacă punem pentru p valorile date de

$$pV = RT$$

expresiunea lui A calculată în modul acesta reprezintă valoarea maximă a lucrului mecanic obţinut în dilatare. Fiindcă valorile lui π şi p sînt foarte apropiate, se vede că valoarea maximă a lui A se obţine cînd puterile cari lucrează asupra pistonului sînt aproape egale, aproape de echilibru; dar atunci e de ajuns ca π să întreacă presiunea p cu dp pentru ca pistonul să fie împins în jos, în direcţie contrară celei de mai înainte. Mişcări de acestea, cari se pot face fie într'o direcţie, fie în cea contrară, le numim reversibile; deoarece puterile p şi π sînt aproape egale, mişcările se fac foarte încet.

Condiţiile în care un gaz prin dilatarea lui dă valoarea cea mai mare pentru A sînt deci acelea de echilibru şi de reversibilitate. Se mai vede că, pentru ca A să reprezinte maximum de lucru mecanic cîştigat, trebue ca asupra pistonului să lucreze numai cele două presiuni, p şi π, ale căror valori sînt infinit de apropiate. Alte puteri fiind excluse, urmează că mişcarea pistonului se face fără frecări. Procesul dilatării izoterme a unui gaz perfect, cînd ne dă valoarea maximă a lucrărei mecanice obţinută către exterior, este deci un proces ideal[1]. Considerînd atunci expresiunile

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

şi

$$pV = RT$$

se vede că

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT\frac{dV}{V} = RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = RT\log\frac{V_2}{V_1}$$

În genere, în tot ce urmează log însamnă logaritm natural. Cînd vom utiliza logaritmii cu baza 10, vom scrie $\log_{10}$.

[1] H. Vigneron, *Précis de Chimie Physique*, pag. 199 (1924).

Procesul fiind izoterm, putem aplica gazului perfect legea lui Boyle-Mariotte.

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

şi deci

$$A = RT\log\frac{V_2}{V_1} = RT\log\frac{p_1}{p_2}$$

Distilare izotermă

E un proces pe care îl vom întrebuinţa foarte des în dezvoltările cari urmează şi este necesar să vedem de pe acum ce lucrare mecanică exterioară se poate obţine *in maximo* într'un asemenea proces. Vom vedea mai tîrziu că avem mijloace ca să facem ca un lichid la aceeaşi temperatură să aibă uneori presiunea de vapori p, alteori p'; p şi p' fiind tensiuni ale vaporilor în contact cu lichidul, sînt forţe elastice maxime.

Voim să calculăm valoarea lucrării mecanice exterioare căpătate cînd o moleculă-gr. de lichid de tensiune p o trecem în lichid de tensiune p', unde $p' < p$. Ne închipuim lichidul închis în corpul de pompă din fig. 2, sub piston. Admitem că π diferă foarte puţin de p al lichidului, aşa că pistonul se poate rîdica în sus; în această mişcare, lichidul se evaporează la temperatura constantă T şi sub presiunea neschimbată p, dîndu-ne lucrarea mecanică exterioară

$$p(V - v)$$

dacă V şi v sînt volumele molare în stare de vapori şi lichidă. Cînd v e mic faţă de V, valoarea lucrului mecanic se reduce numai la

$$pV = RT$$

pentru molecula-gr. de lichid evaporat, admiţînd că vaporilor li se aplică legile gazurilor perfecte. S'a convenit să se dee semnul + lucrărei mecanice ori de cîte ori ea este executată şi minus cînd este consumată de corp. Evaporarea considerată ne-a dat o moleculă-gr. de tensiune p; să o dilatăm izoterm, pînă ce tensiunea se scoboară la p'; se cîştigă lucrul mecanic

$$+RT\log\frac{p}{p'}$$

Vaporii de tensiune p' îi punem în contact cu lichidul de tensiune p', care se găseşte într'un corp de pompă sub piston. Dacă acum π e ceva mai mare decît p', pistonul se lasă în jos şi se execută din exterior lucrarea mecanică

$$p'(V'-v')$$

la condensarea unei molecule-gr. Dacă şi acum v' e mic faţă de V' şi dacă vaporilor li se aplică legile gazurilor perfecte, atunci ţinînd samă de convenţia stabilită, valoarea lucrării mecanice pentru condensarea moleculei-gr. devine

$$-p'V' = -RT$$

Trecerea aceasta a lichidului de tensiune p în lichid de tensiune p' prin seria de operaţii arătată este distilarea izotermă şi se vede că în acest proces lucrarea mecanică cîştigată *in maximo* este

$$RT + RT\log\frac{p}{p'} - RT = +RT\log\frac{p}{p'}$$

Ea se reduce la lucrul mecanic cîştigat în dilatarea izotermă de la tensiunea p la p', a vaporilor consideraţi ca gazuri perfecte.

Dacă dilatăm n mol.-gr. izoterm, lucrul mecanic obţinut este şi pentru dilatarea, şi pentru distilarea izotermă

$$nRT\log\frac{p}{p'}$$

În cele precedente, am dilatat gazul perfect de la tensiunea p la p'. Un caz analog cu acel al distilării izoterme este acel al trecerei unei molecule-gr. de gaz perfect dintr'un rezervoriu mare, unde este presiunea p, în altul, în care este presiunea p'. Înşurubăm la rezervoriul I un corp de pompă cu piston şi prin mişcarea pistonului către exterior scoatem o moleculă-gr. de gaz în corpul de pompă. Rezervoriul I este aşa de mare, încît scoaterea acestei molecule-gr. n'a schimbat presiunea p. Se obţine aşa lucrul mecanic

$$+pV = RT$$

Dilatarea izotermă a moleculei-gr. de gaz perfect de la presiunea p la p' mai dă către exterior lucrul mecanic

$$+RT\log\frac{p}{p'}$$

Înşurubăm acum corpul de pompă la rezervoriul II cu gaz de presiune p'. Prin mişcarea potrivită a pistonului, facem să treacă o mol.-gr. de gaz perfect în rezervoriul II, pe care ni-l închipuim aşa de mare, încît prin comprimarea acestei molecule-gr. presiunea a rămas tot p'. Ultima operaţie a absorbit lucrul mecanic

$$-p'V' = -RT$$

aşa că lucrul mecanic total cîştigat în această operaţie este în definitiv

$$RT + RT\log\frac{p}{p'} - RT = RT\log\frac{p}{p'}.$$

I

LEGEA I A TERMODINAMICEI ŞI APLICAŢII LA PROBLEME DE CHIMIE

A. Enunţul şi stabilirea legii I

Ideile lui J. R. Mayer[1]

În anul 1842, medicul german Iulius Robert Mayer din Heilbronn şi-a arătat convingerea că lucrul mecanic poate da naştere la căldură şi că din căldură putem obţine lucru mecanic. Mai mult decît atîta, cu ajutorul datelor experimentale cunoscute pe vremea lui, el a căutat să calculeze care-i valoarea lucrului mecanic, care, transformat în căldură, ar da naştere la o calorie.

Ideile acestea erau cu totul nouă şi neaşteptate. Din sec. 18 se ştia în adevăr că dacă se bortelesc metalele ori se trag la strung, ele se încălzesc. Se explica rîdicarea de temperatură, admiţîndu-se că pulberea metalului are căldură specifică mai mică decît metalul masiv. Deoarece se credea în caloricul nedestructibil, trecerea corpului din stare de metal masiv, cu căldură specifică mare, în pulbere, de căldură specifică mică, trebuea natural să fie întovărăşită de ridicare de temperatură, întrucît cantitatea de caloric rămînea aceeaşi.

În 1798, Rumford[2] execută cea dintîi încercare experimentală ştiinţifică pentru producerea căldurei din lucru mecanic. El pune într'o cutie cu apă capătul unui cilindru, care era sfredelit, pentru a se face din el un tun. Sfredelul era purtat cu cai. După două ceasuri şi jumătate, apa a început să fiarbă. Cu această ocazie, Rumford exprimă credinţa că, în această încercare, căldura produsă se datoreşte lucrărei mecanice executată de cai, căldura ar fi o formă a mişcării. Prin frecări şi întrebuinţînd un singur cal, s'ar putea obţine

---

[1] Liebig's Annalen (1842).

[2] Müller-Pouillet, *Lehrbuch der Physik*, vol. 3, pag. 618 (1907); Sackur, *Thermochemie und Thermodynamik*, pag. 56 (1912); Grimsehl, *Lehrbuch der Physik*, Band I, pag. 419 (1921).

cantități de căldură oricît de mari. Întrebuințînd un sfredel, care nu face pilitură, a constatat totuşi că se produce căldură, fapt care contrazice explicarea cu pulberea de căldură specifică deosebită.

Davy, frecînd două bucăți de gheață la temperatură mai mică de 0°, observă că ele se topesc. Rezultă aşa apă lichidă de căldură specifică mai mare decît a gheței, ceea ce condamnă definitiv explicarea menționată mai sus, relativă la rîdicarea temperaturei din cauza căldurei specifice mai mici a pulberei. Faptul producerei de căldură cu ajutorul lucrului mecanic este astăzi în afară de orice îndoială. Scăpăratul cu ajutorul amnarului şi a cremenei, aprinderea unui chibrit prin frecare dovedesc acest lucru.

Tyndall a imaginat o experiență de curs, fixînd un tub metalic cu eter la o maşină centrifugă; prin rotație tubul se freacă de două lemne, iar eterul încălzit aruncă dopul de plută cu care e astupat tubul. Se ştie de asemenea că frecarea a două lemne a servit şi serveşte şi acum la oamenii primitivi pentru a face foc.

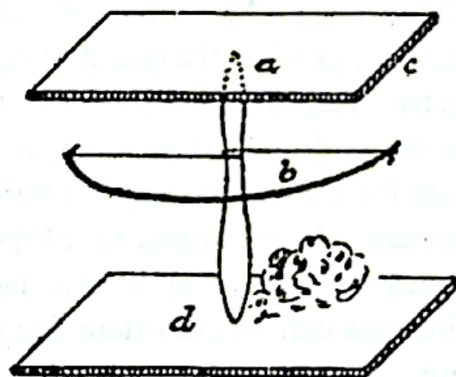


Fig. 3

Indienii din Dakota se servesc de aparatul din figura alăturată. Cu ajutorul unei şferi trecută la capetele unei vergi ca la un arcuş, ei învîrtesc un băț de forma ab; capătul de jos vine într'o bortă făcută într'o scîndură; în d este pusă o bucățică de iască; cu scîndura c ei țin pe ab în poziție verticală. Prin învîrtirea lui ab, flacăra care apare la d aprinde iasca.

În 1842, Julius Robert Mayer exprimă principiul echivalenței: "Căldura rezultată e proporțională lucrării mecanice şi invers, lucrarea mecanică produsă din căldură e proporțională cu cantitatea de căldură dispărută". În ambele cazuri, avem acelaşi factor de proporționalitate. Dacă la sfredelirea unui tun lucrarea mecanică A dă naştere la căldura Q, nA vor da nQ, adică

$$\frac{A}{Q} = J = \text{constantă}$$

J este echivalentul mecanic al unei calorii şi este acelaşi, oricare ar fi calea pe care se săvîrşeşte transformarea lucrului mecanic în căldură; constanta J e independentă de starea corpurilor întrebuinţate, solide, lichide ori gazuri.

Ideile lui J. R. Mayer nu fură înţălese. Într'o călătorie făcută la tropice, observă că sîngele vînos al oamenilor de pe acolo este mai roş decît al celor din regiunile noastre. El conchide că se fac mai puţine arderi în organism. Putinţa de muncă e aceeaşi la omul de la tropice, ca şi la cel din regiunile nordice; de aici scoate încheerea că putinţa de muncă cere aceeaşi cheltuială de căldură, rezultată din aceleaşi arderi.

Despre transformarea de lucru mecanic în căldură, azi nu ne mai îndoim. O lucrare mecanică executată face să crească forţa vie. Cînd această creştere are loc la forţa vie a mişcărilor dezordonate moleculare, ea se traduce prin rîdicare de temperatură şi creşterea cantităţii de căldură.

Calculul lui J după J. R. Mayer

Lucrarea mecanică o putem măsura fie în kgr/m, ori în ergi; un kgr/metru are $9,81 \cdot 10^7$ ergi ori 9,81 Jouli, căci 10^7 ergi fac un Joule. Luăm 1 gr. de aer la 0° şi 760 mm presiune. Să-l încălzim cu 1° C; el se dilată şi rîdică pistonul într'un corp de pompă; dacă presiunea rămîne neschimbată, odată cu dilatarea se execută lucrarea mecanică

$$p\Delta V$$

iar pentru încălzirea cu 1° C a acestui gr. de aer sub presiune constantă, trebue să-i dăm cantitatea de căldură C_P, căldura specifică sub presiune constantă. La volum constant, căldura specifică este $C_V < C_P$; diferenţa $C_P - C_V$ reprezintă căldura corespunzătoare lucrării mecanice $p\Delta V$; atunci

$$\frac{p\Delta V}{C_P - C_V} = J = \text{echiv. mec. al caloriei}\,.$$

Dar 1 gr. de aer la 0° şi 760 mm presiune ocupă volumul

$$\frac{1}{0,001293} = 770 \text{ cmc}$$

Încălzind cu 1°C, avem $\Delta V = 2,8 \text{ cmc} = \frac{770}{273}$. Pe de altă parte, 1 atm are

$1033 \cdot 981$ dyne pe cmp. Pe timpul lui J. R. Mayer, se cunoşteau valorile următoare

$$C_P = 0,267 \text{ cal}; \quad C_V = 0,1875 \text{ cal}.$$

Atunci

$$C_P - C_V = 0,0795 \text{ cal}.$$

iar

$$J = \frac{1033 \cdot 981 \cdot 2,8}{0,0795} = 3,67 \cdot 10^7 \text{ ergi}$$

Fiindcă $1\,Joule = 10^7 \text{ ergi} = \frac{1}{9,81} \text{ kgr/m}$, se vede că, în kgr/m, valoarea lui J este

$$J = \frac{3,67}{9,81} = 0,373 \text{ kgr/m}$$

şi pentru *caloria mare* = 1000 cal., am avea

$$J = 373 \text{ kgr/m}$$

Astăzi, datele fixate bine experimental sînt

$$C_P - C_V = 0,068 \text{ cal}.$$

aşa încît

$$J = \frac{1033 \cdot 981 \cdot 2,8}{0,068} = 4,14 \cdot 10^7 \text{ ergi},$$

ceea ce face 426 kgr/m pentru o calorie mare.

În expunerea ideilor lui, J. R. Mayer nu aduce dovezi, nici teoretice, nici experimentale. Ele alcătuiau o credinţă adîncă a lui şi forma nebuloasă în care le-a îmbrăcat a contribuit şi ea ca ele să nu fie înţelese. Calculul de mai sus nu e o dovadă a principiului echivalenţei, ci e o urmare a admiterei lui. Pentru stabilirea acestui principiu, cunoscut şi sub numele de legea I a termodinamicei, urmaşii lui J. R. Mayer au căutat să dovedească:

1. că pentru a avea căldură, trebue să se execute lucrare mecanică.

2. că valoarea lui J este aceeaşi, oricare ar fi procesul de transformare a lucrului mecanic în căldură.

Două căi au fost urmate pentru stabilirea legii I a termodinamicei, enunţată în cele două propoziţii de mai sus:
a. *calea experimentală* şi b. *calea raţionamentului.* Vom expune în cele ce urmează ambele căi.

a. Calea experimentală

De însemnătate hotărîtoare au fost lucrările experimentale ale lui James Prescott Joule executate în anul 1842 şi anii următori şi publicate întîi în Phil. Magazine în 1842 şi anii următori, iar mai tîrziu în volum, în publicaţia "Echivalentul mecanic al căldurii". Joule nu cunoştea concluziile lui J. R. Mayer. El producea căldură cu ajutorul lucrării mecanice, le măsura pe amîndouă şi calcula cîtul

$$\frac{A}{Q}=J$$

Iată cîteva din aceste interesante experienţe:
1. comprimă aer într'un vas metalic pus într'un calorimetru. Din cunoaşterea volumului iniţial şi final, apoi al raportului

$$\frac{C_P}{C_V}=K$$

el putea calcula, cu ajutorul unei formule pe care vom da-o mai tîrziu, lucrarea mecanică; căldura corespunzătoare o avea direct din datele calorimetrului. A găsit aşa

$$J=436{,}1\,\mathrm{Kgr/m}$$

Lăsînd gazul să se dilate, se execută către exterior lucrarea mecanică A şi calorimetrul se răceşte şi găseşte pentru J numerile 449,4; 446,5; 415,8 din 3 experienţe.

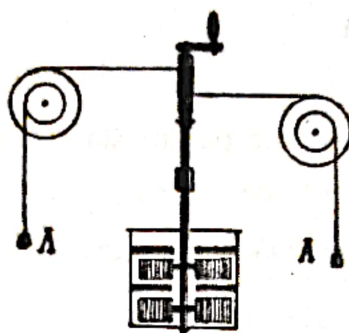


Fig. 4

2. Cele mai precise au fost experienţele lui clasice, cu corpurile cari cad (fig. 4). Prin transmisiuni potrivite, căderea acestora servea să învîrtească o axă, care la rîndul ei învîrtea nişte aripi puse într'un calorimetru. Prin rotaţia axei, aripele se frecau de lichidul din calorimetru, dînd prin aceasta naştere la căldură. În calcule, Joule ţinea samă de forţa vie cu care greutăţile A atingeau pămîntul, precum şi de frecările axei în afară de calorimetru. Făcînd toate corecţiunile, măsurînd căldura dezvoltată în calorimetru şi calculînd lucrul mecanic din formula

$$mgl$$

unde *l* reprezintă înălţimea de cădere, Joule găsi pentru *J* următoarele date:

Frecare în apă	$J = 424,3$
Frecare în mercur	$J = 424,4$ şi $425,8$

3. Învîrtea o roată de fontă pusă în alta; frecarea sub mercur a dat 427,14 şi 425.
4. Silind prin presiune apa să treacă prin tuburi capilare; $J = 424,6$.
5. Un băţ de fer cu mosor se mişcă în calorimetru, între polii unui magnet. Se obţin curenţi care dau căldură; *J* fu găsit 459,62.

În afară de Joule, a întreprins experienţe şi Hirn. Lovind o bucată de plumb cu blocuri de piatră, plumbul se încălzeşte. Pune repede plumbul în calorimetru şi determină căldura. Găseşte $J = 425,2$.

Tot Hirn a utilizat datele de la maşinile cu vapori în scopul determinării lui *J*. Din cunoştinţa căldurii de evaporare a apei, a putut calcula căldura absorbită la temperatura mai înaltă, precum şi acea cedată la temperatura mai joasă; pe de altă parte, calculează lucrarea mecanică produs de maşină. Din datele lui Hirn, *J* fu calculat de Clausius şi găsit 413.

Tehnica modernă a permis calcularea mai exactă a lui *J*. Dăm mai jos

cîteva din rezultatele găsite.

Rowland	găsi	$J = 4{,}187 \cdot 10^7$
Miculescu		$J = 4{,}183 \cdot 10^7$
Griffiths		$J = 4{,}192 \cdot 10^7$
Schuster şi Gannon		$J = 4{,}191 \cdot 10^7$
Callendar şi Barnes		$J = 4{,}187 \cdot 10^7$

Media acestor numere ar fi $4{,}19 \cdot 10^7$. Cu o calorie mică, producem deci $4{,}19 \cdot 10^7$ ergi, iar cu o calorie mare, $4190 \cdot 10^7$ ergi. Un kilogram x metru are însă $1000 \cdot 100 \cdot 981$ ergi sau $9{,}81 \cdot 10^7$ ergi. Atunci unei calorii mari îi corespund

$$\frac{4190 \cdot 10^7}{9{,}81 \cdot 10^7} = 426{,}7\ kgr/m$$

Comitetul internaţional pentru unităţi a adoptat în 1908 numărul $4{,}189 \cdot 10^7$ ergi pentru o calorie de 15°, sau 427,22 kgr/m pentru o calorie, cînd se raportă la gravitaţia de 45° latitudine la suprafaţa mărei. Din aceste date, se scoate că pentru 10^7 ergi sau 1 Joule internaţional avem căldura 0,23865 calorii de 15°.

Experienţele descrise arată că, pentru a avea căldură, trebue să se execute numaidecît lucrare mecanică şi invers, ca să avem lucrare mecanică, trebue să consumăm căldură. Înţălesul acestor afirmări se arată mai bine în cele ce urmează. Se zice că un sistem are energie (Young, Rankine) cînd de la dînsul putem obţine lucrare mecanică. Un corp care are energie potenţială, ori actuală, ori căldură şi electricitate, poate să dea lucru mecanic şi deci are energie. Căldura, electricitatea, energia potenţială etc. sînt forme de energie. Din experienţele lui Hirn, Joule etc. se vede că formele de energie se pot transforma unele în altele şi că nu poate apărea o cantitate nouă a unui fel de energie fără să dispară în acelaşi timp o cantitate echivalentă a altei forme de energie. O maşină deci care ar da cîştig de energie fără să consume nimic este o imposibilitate. Oamenii au încercat deci zadarnic să realizeze o astfel de maşină, numită *perpetuum mobile de primă specie.*

La sistemele pur mecanice, unde o lucrare mecanică este transformată în altă lucrare mecanică, cum ar fi la pîrghii, scripeţi etc., s'a recunoscut uşor

că lucrul mecanic cîştigat se datoreşte unei scăderi egale de energie potenţială. Aceste cantităţi rămîn egale la maşinile ideale, la cari nu avem frecări, cînd diferitele părţi ale lor se mişcă. Dacă însă ţinem samă de aceste frecări, atunci cu o cantitate de energie actuală A trebue pe de o parte să învingem frecările, ceea ce consumă cantitatea T_a de energie, iar pe de alta vom obţine lucrul mecanic folositor T. Aplicînd teoremul forţelor vii, vom scrie

$$A = T_a + T$$

Dar cînd o maşină se mişcă, avem totdeauna frecări. Atunci T_a nu-i niciodată zero. Scoatem de aici încheerea că avem totdeauna $T < A$ şi că dacă $T = 0$, rămîne $A = T_a$. Dacă avem o morişcă în vid, dîndu-i o cantitate de energie actuală, morişca de la un timp se va opri, cînd energia actuală dată se va consuma executînd lucrarea mecanică T_a contra forţelor de frecare. Asta însamnă însă că un *perpetuum mobile* de prima specie este imposibil.

Cantitatea T_a se numeşte lucrare mecanică pasivă şi măsoară rezistenţa pasivă a maşinei. Acum înţălegem de ce n'au reuşit încercările pentru construirea unui *perpetuum mobile* de prima specie şi de ce Academia de Ştiinţi din Paris a decis încă din sec. 18 să nu mai cerceteze lucrările ce i s'ar prezenta cu pretenţia că s'a realizat acest *perpetuum mobile* de prima specie. Putem spune că toate încercările experimentale conduc la rezultatul că formele de energie se pot transforma unele în altele şi că, dacă măsurăm în aceeaşi unitate, ergi, ori kgr/m toate energiile ce le are un sistem şi adunăm aceste energii, suma lor e o cantitate constantă, la un sistem izolat. Înţălegem prin cuvintele sistem izolat un sistem de corpuri care nici nu dă, dar nici nu primeşte energie de la corpurile înconjurătoare, ori sub ce formă ne-am închipui energia. În acest sistem, dacă

A_1 este energia potenţială
A_2 este energia actuală ordonată
A_3 este energia calorifică
A_5 este energia electrică
$A_5, A_6, \ldots$ este orice alt fel de energie, atunci

$$A_1 + A_2 + A_3 \ldots = \text{constantă} .$$

Dacă în sistem unul din termeni, A_3 de exemplu, creşte, trebue ca această creştere să fie compensată de scăderea altor termini, aşa ca suma să rămînă neschimbată. De aceea, rezultatul la care am ajuns se numeşte legea conservărei energiei.

Pe de altă parte, deoarece diferitele feluri de energii le măsurăm obicinuit cu alte unităţi, atunci între cantităţile A_1 şi A_2 a două forme de energii cari se transformă avem raportul constant

$$\frac{A_1}{A_2} = K$$

Aşa între lucrul mecanic A şi căldura Q avem

$$\frac{A}{Q} = J$$

La o cantitate de energie de prima formă, A, avem cantitatea Q de forma a doua. Cantităţile A şi Q se numesc echivalente şi raportul J atîrnă de unităţi. Fiindcă formele de energie se transformă după cantităţi echivalente, se mai numeşte rezultatul la care am ajuns şi *principiul echivalenţei.*

b. Calea raţionamentului

Experienţele sînt însoţite totdeauna măcar de erori accidentale; de aceea numerile la cari ajungem diferă întotdeauna între dînsele. Diferenţele în valorile lui J, aşa cum se obţin astăzi, sînt mici. Aceste diferenţe, aşa cum fuseseră obţinute de Joule, Hirn etc. erau destul de mari. De aceea, în 1847, Helmholtz, în cartea lui *Über die Erhaltung der Kraft*, caută să dee principiului echivalenţei o dovadă teoretică. Punctul de plecare al lui Helmholtz este acesta: încercările de construire a unui *perpetuum mobile* de prima specie nereuşind, înseamnă că o asemenea maşină e imposibilă. Cum vedem, Helmholtz generalizază, rîdicînd la valoarea unui principiu natural cercetările infructuoase făcute înaintea lui. Plecînd de la acest adevăr nediscutabil, el caută să arăte prin raţionament că valoarea lui J din

$$J = \frac{A}{Q} \frac{\text{lucru mecanic}}{\text{căldură}}$$

este aceeaşi, oricare ar fi procesul de transformare a lucrării mecanice în căldură, ori a căldurii în lucru mecanic. Pentru orice proces de transformare, J are aceeaşi valoare ca la transformarea de căldură în lucru mecanic, cu ajutorul maşinei cu vapori.

Să presupunem că un proces I dă căldura Q' pentru lucrul mecanic A'; raportul e acum

$$\frac{A'}{Q'}$$

pe cînd la maşina cu vapori raportul este A/Q. Să admitem că am avea

$$\frac{A'}{Q'} < \frac{A}{Q}$$

Modificăm maşina cu vapori aşa ca $Q' = Q$. Atunci $A' < A$. Facem să urmeze lucrurile aşa ca procesul I să transforme A' în căldura Q, pe cînd maşina cu vapori transformă invers $Q \rightarrow A$. În definitiv, procesul I asociat maşinei cu vapori ar da lucrul mecanic

$$A - A'$$

din nimic; s'ar realiza aşa un *perpetuum mobile* de prima specie. Deci trebue să avem

$$A - A' = 0$$

sau

$$\frac{A'}{Q'} = \frac{A}{Q} = J$$

şi J e independent de proces. Dacă $\frac{A'}{Q'} > \frac{A}{Q}$, am face procesele în ordinea inversă, după ce am modificat suprafeţele maşinii, aşa ca $Q = Q'$. Natural că este indiferent felul vaporilor: pot să fie vapori de apă, ori SO_2 lichid, ori CO_2, NH_3 etc.

Pe baza acestui raţionament, J apare ca o constantă universală, a cărei valoare am arătat că s'a fixat la $4{,}189 \cdot 10^7$ pentru o calorie mică sau în cifră rotundă $4{,}19 \cdot 10^7$, aşa cum în genere vom întrebuinţa valoarea în cele ce urmează. Rezultatul la care am ajuns l-am numit legea conservării energiei, ori principiul echivalenţii şi alcătueşte legea I a termodinamicei sau principiul I.

Expresiunea analitică a legei I a termodinamicei

Corpurile întrebuinţate pentru experienţele relative la stabilirea legei I erau supuse la transformări în ciclu închis. Dacă starea finală nu-i identică cu cea iniţială, intervin în joc şi cantităţile de căldură corespunzătoare acestor schimbări, aşa încît Q nu mai corespunde exclusiv lui A şi cîtul A/Q va putea varia foarte mult, luînd valori depărtate de valoarea adevărată a lui J. Deci expresiunea

$$\frac{A}{Q} = J$$

este valabilă numai pentru un ciclu închis de transformări. În acest caz avem deci

$$A - JQ = 0$$

Dar dacă ciclul de transformări nu-i închis, corpul trece dintr'o stare A în alta B; cînd ducem corpul pe drumul AIB, avem

$$A_1 - JQ_1 = U_1$$

U_1 fiind o cantitate diferită de zero (fig. 5). Putem duce corpul din B în A pe calea BDA; avem

$$A_2 - JQ_2 = U_2 \tag{1}$$

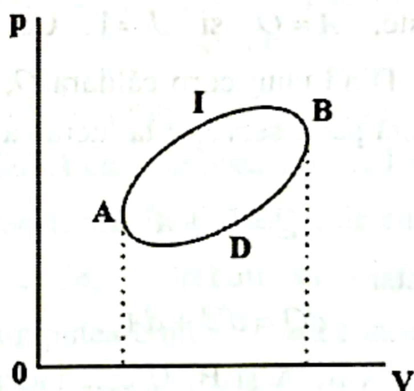


Fig. 5

Pentru ciclul închis AIBDA avem

$$A_1 - JQ_1 + A_2 - JQ_2 = U_1 + U_2 = 0 \tag{2}$$

Atunci

$$U_1 = -U_2$$

Din modul cum utilizăm reprezentarea lui Clapeyron, am văzut că dacă mergînd pe drumul BDA căldura şi lucrul mecanic sînt Q_2 şi A_2, atunci pe drumul ADB ele sînt $Q = -Q_2$ şi $A = -A_2$. Putem deci scrie (1) sub forma

$$-A_2 - (-JQ_2) = -U_2 = A - JQ = -U_2$$

Relaţia (2) arată că

$$A_1 - JQ_1 = A - JQ = \cdots = U \tag{3}$$

Cantitatea U, independentă de drumul pe care ducem corpul din A în B, se numeşte variaţia energiei interioare. Scurt putem să-i spunem *energia*

interioară[1], ştiind însă că-i vorba totdeauna numai de variaţia ei.

Se vede că pentru cazul general, cînd transformarea e oarecare şi nu-i ciclu închis, U e independent de drum. Asta însamnă atunci că punînd U ca funcţiune a două variabile x şi y, vom putea scrie

$$dU = Adx + Bdy = \text{diferenţială exactă.}$$

Pentru a evita scrierea lui J în diferitele expresiuni ale lui U, putem adopta ca unitate de căldură *termia* propusă de Lippmann; căldura care transformată în lucru mecanic dă naştere unui erg este termia. Măsurînd căldura în această unitate, $A = Q$ şi $J = 1$. Cu această nouă unitate, expresiunile se simplifică. Dînd unui corp căldura Q, o parte U serveşte să-i ridice energia interioară, altă parte serveşte la lucrarea mecanică exterioară A; avem în genere

$$Q = U + A$$

şi pentru un proces elementar

$$dQ = dU + dA$$

A atîrnă de drumul dintre stările A şi B; U este independent de acest drum; deci Q, în genere, variază cu drumul. Constatările acestea alcătuesc generalizarea legei I şi totodată expresiunea analitică a ei. Numai dU e totdeauna diferenţială exactă.

Legea I a termodinamicei şi teoria cinetică

După teoremul forţelor vii avem

$$Ps = \frac{Mv^2}{2}$$

Lucrarea mecanică Ps executată de puterea P în timpul cît mişcă masa M se transformă total în forţă vie. Moleculele corpului au cîştigat toate repegiunea[2] v în aceeaşi direcţie şi mişcarea aceasta a corpului a fost numită de Boltzmann mişcare ordonată. Să ne închipuim că, la un moment dat, corpul se opreşte pe loc şi că toată forţa vie se distribue la molecule sub formă de mişcare dezordonată; după Clausius, corpul a cîştigat atunci o cantitate de căldură

---

[1] Energia internă (*n. ed.*)
[2] Viteza (*n. ed.*).

egală cu $\frac{Mv^2}{2} = \sum \frac{mu^2}{2}$; temperatura corpului s'a rîdicat. Acesta este cazul unei ghiulele, care, aruncată cu mare iuţală contra unui părete de oţel, se opreşte brusc: temperatura ei se rîdică aşa de tare, că ghiuleaua se poate înroşi. Se vede, din cele de mai sus, că lucrul mecanic $Ps = A$ a trecut total în forţa vie $\frac{Mv^2}{2}$. Aceasta a trecut total în căldura

$$Q = \sum \frac{mu^2}{2} = \frac{Mv^2}{2}$$

Păstrînd ca unitate de măsură ergul şi termia, avem deci

$$A = Q$$

ceea ce arată că toată lucrarea mecanică s'a transformat în căldură, adică în mişcare dezordonată. Odată cu stabilirea primei legi a termodinamicei, după care căldura se poate transforma în alte feluri de energie sau poate lua naştere din alte feluri de energie, a trebuit să dispară şi teoria caloricului nedestructibil, pe care am putea-o numi teoria conservării cantităţii de căldură. Între legea I şi teoria cinetică, acordul e perfect.

B. Aplicaţii ale legei I

Călduri specifice la gazurile perfecte[1]

Pentru gazurile perfecte s'au stabilit relaţiunile

$$pV = RT = \frac{2}{3} n \frac{mu^2}{2}$$

Energia interioară a unui gaz perfect este

$$U = n \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} RT$$

Se vede de aici că U e funcţie de T. În genere, alegînd ca variabile T şi V, avem

---

[1] Pentru metode experimentale, vezi Nernst, *Theoretische Chimie*, pag. 51 (1921).

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial V}dV$$

Dacă U este funcție numai de T, avem

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

şi deci

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}R$$

Equația

$$dQ = dU + dA$$

devine, în cazul cînd dăm unui gaz perfect căldura dQ,,

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T}dT + dA = \frac{\partial U}{\partial T}dT + pdV$$

Cînd încălzim gazul la volum constant, avem $dV = 0$ şi deci rămîne

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T}dT$$

adică

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$

Căldura specifică moleculară C_V sub volum constant trebue să fie independentă de temperatură. Această concluzie se verifică la argon, la care s'a găsit $C_V = 2{,}98$ cal. pînă la temperaturi foarte înalte, circa 2000°. Cînd exprimăm într-adevăr C_V în cal., valoarea lui R este

$$\frac{8{,}317 \cdot 10^7}{4{,}19 \cdot 10^7} = 1{,}98$$

ceea ce dă

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}1{,}98 = 2{,}98 \text{ cal.}$$

Pentru gazurile perfecte avem deci

$$dQ = C_V dT + pdV = \frac{3}{2} RdT + pdV$$

Relația

$$dQ = dU + dA$$

arată că, dacă un gaz perfect se dilată, fără să producă lucrare mecanică exterioară, atunci, deoarece $dA = 0$, urmează

$$dQ = dU$$

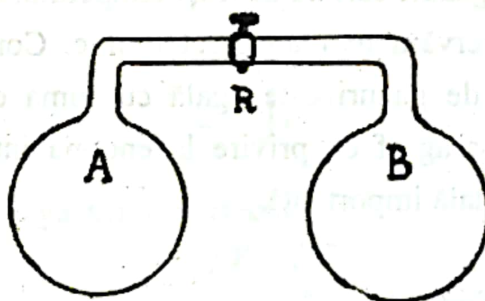


Fig. 6

În 1807, Gay – Lussac[1] lasă ca aerul comprimat dintr'un rezervoriu A să treacă în altul B, în care prealabil era făcut vid (fig. 6). Era de ajuns să se întoarcă robinetul R pentru ca aerul să se dilate în vid. Tot aparatul era pus într'un calorimetru. El nu a observat nici o variație de temperatură a calorimetrului. În aceste condiții, n'a avut loc nici un schimb de căldură cu calorimetrul, deci $dQ = 0$ și prin urmare și $dU = 0$. Prin dilatare, energia internă a gazului n'a variat. Experiența aceasta părea că confirmă concluzia scoasă de noi încă de la început, că U e funcție numai de temperatură la gazurile perfecte. Joule a reluat experiența lui Gay-Lussac. Rezervoriile lui erau două cilindre metalice unite printr'un tub cu robinet. Cînd pune ambele recipiente într'un calorimetru, Joule nu observă nici el, la dilatarea în vid, variații de temperatură. Dar dacă pune recipientele separat în cîte un calorimetru, a observat că recipientul care fusese la început în vid se încălzește, și celălalt, cu aer comprimat, se răcește în urma dilatării aerului și anume cu cît se încălzește unul, cu atît se răcește celălalt; și acum se vede că energia interioară a gazului n'a variat prin dilatare.

---

[1] W. Ostwald, *Grundriss der allgemeinen Chemie*, pag. 85 (1899).

Pentru a preciza şi mai bine faptele, Sir W. Thomson şi Joule au întreprins o nouă serie de experienţe, lăsînd să se dilate gazurile printr'un dop de vată aşezat într'un tub, de la o presiune p_1 la alta mai mică, p_2. În această dilatare, ei observă la cele mai multe gazuri o scădere de temperatură, pe cînd la H_2 avem creştere de temperatură. La gazurile reale deci, în condiţiile în cari s'au făcut experienţele, avem o variaţie a energiei interioare, cînd volumul creşte sau descreşte. Despre însămnătatea acestor experienţe ale lui Joule şi Thomson vom vorbi mai tîrziu, cînd ne vom ocupa de gazurile reale.

Dacă lăsăm două gazuri cari au aceeaşi temperatură să se amestice prin difuziune, iarăşi nu observăm nici un efect termic. Conchidem că energia internă a unui amestic de gazuri este egală cu suma energiilor gazurilor. Constatările din acest paragraf cu privire la energia interioară a unui gaz perfect sînt de fundamentală importanţă.

Entropie la gazurile perfecte

Am văzut că legea I aplicată gazurilor perfecte conduce la relaţiunea

$$dQ = dU + dA = C_V dT + p dV$$

Deoarece dU e diferenţială exactă, pe cînd dA nu, urmează că nici dQ nu-i diferenţială exactă. Clausius consideră cîtul

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + p\frac{dV}{T}$$

Ţinînd samă de $pV = RT$, avem

$$\frac{dQ}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} = C_V d\log T + R d\log V$$

Terminii din membrul al doilea sînt acum amîndoi diferenţiale exacte; atunci şi membrul I e o diferenţială exactă, pe care o notăm cu dS, aşa că

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_V d\log T + R d\log V$$

Prin integrare se obţine funcţiunea S

$$S = \int\frac{dQ}{T} = C_V \log T + R\log V + C$$

C e constanta de integraţie. Funcţia aceasta S, care ne va servi deseori în cele ce urmează, se numeşte *entropia gazurilor perfecte* şi formula de mai sus

arată cum variază S cu T şi V. În această expresie, C_V şi V se raportează la mol. gr.

Procese izoterme

In formula

$$dQ = C_V dT + pdV$$

avem pentru T = constant, $dT = 0$ şi deci

$$dQ = pdV$$

Prin integrare,

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Ţinînd samă de relaţia gazurilor perfecte

$$pV = RT$$

avem pentru o moleculă-gr.

$$Q = RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = RT\log\frac{V_2}{V_1} = RT\log\frac{p_1}{p_2}$$

şi pentru n mol. gr.

$$Q = nRT\log\frac{V_2}{V_1} = nRT\log\frac{p_1}{p_2}$$

Se vede că, într'o dilatare izotermă a unui gaz perfect, toată căldura Q se transformă în lucrare mecanică exterioară şi valoarea lui Q reprezintă lucrul mecanic exterior maxim, ce-l putem căpăta într'o asemenea dilatare.

Aplicaţie numerică

Ce căldură s'ar dezvolta prin comprimarea izotermă de la 1 la 2 atm a unui litru de gaz perfect de 25°?

Ca să calculăm pe Q, trebue să aflăm pe n în formula

$$Q = nRT\log\frac{p_1}{p_2} = n\,8{,}317\cdot 10^7\cdot 298\log 2$$

căci

$$R = 8{,}317 \cdot 10^7 \text{ şi } T = 273 + 25 = 298$$

O moleculă-gr. de gaz perfect ocupă la 0° şi 760 mm mercur presiune volumul 22400 cmc. La t° şi 760 mm presiune volumul va fi

$$22400(1 + \alpha\, t) \text{ cmc}$$

iar într'un litru = 1000 cmc vom avea

$$n = \frac{1000}{22400(1+\alpha t)} = \frac{1}{22{,}4\left(1+\frac{25}{273}\right)} = \frac{273}{22{,}4 \cdot 298}$$

Atunci Q, în termii ori ergi, va fi

$$Q = \frac{273}{22{,}4}\frac{8{,}317\cdot 10^7}{298}298\log 2 = \frac{273}{22{,}4}8{,}317\cdot 10^7 \log 2$$

$$Q \text{ cal} = \frac{Q \text{ ergi}}{4{,}19\cdot 10^7} = \frac{273}{22{,}4}1{,}98\cdot 2{,}3\log_{10} 2 \text{ cal}$$

$$Q \text{ cal} = 16{,}7 \text{ cal}$$

Procese izobare

Se caracterizază prin p = constant. Atunci, din $pV = RT$, avem

$$pdV = RdT$$

şi

$$dQ = C_V dT + pdV = C_V dT + RdT = (C_V + R)dT$$

Atunci

$$\frac{dQ}{dT} = C_P = C_V + R$$

sau

$$R = C_P - C_V$$

Atît C_P cît şi C_V se raportează la cantităţi moleculare. În cazul cînd le exprimăm în cal., valoarea lui $R = 1{,}98$. Experienţa confirmă această concluzie, cum se vede din tabloul următor:

Gazul	C_P	C_V	$C_P - C_V$
H_2	6,82	4,70	2,1
N_2	6,83	4,90	1,93
O_2	6,96	4,90	2,06
CO_2	8,92	6,80	2,12
Cl_2	8,6	5,85	2,75
CO	6,94	4,9	2,04

Din acest tablou, se vede că Cl_2 se îndepărtează mai mult de la regulă, fapt care pînă în prezent nu-şi are încă explicarea.

Procese adiabatice. Cazul gazurilor perfecte

Sub acest nume se înţăleg schimbările cari au loc cînd corpul sau sistemul de corpuri este izolat de restul lumei, aşa că nu are loc schimb de căldură cu mediul înconjurător. Cu alte cuvinte corpul ori sistemul de corpuri nici nu primeşte, dar nici nu cedează căldură mediului înconjurător. În formula

$$dQ = dU + dA$$

avem $dQ = 0$; atunci

$$-dU = dA$$

sau pentru gazurile perfecte

$$-C_V dT = pdV = RT\frac{dV}{V}$$

De aici

$$-C_V\frac{dT}{T} = R\frac{dV}{V} = (C_P - C_V)\frac{dV}{V}$$

Scriind $\frac{C_P}{C_V} = K$, avem

$$-\frac{dT}{T} = (K-1)\frac{dV}{V}$$

sau

$$(K-1)\frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0$$

Integrarea conduce la

$$(K-1)\log V + \log T = \text{constant}$$

ceea ce se poate scrie

$$\log TV^{K-1} = \text{constantă}$$

sau

$$TV^{K-1} = C = \text{constantă} \quad (1)$$

Relaţiunea de mai sus se poate transforma, dacă ţinem samă de

$$pV = RT \quad (2)$$

Eliminarea lui T între (1) şi (2) conduce la

$$pV^{K} = \text{constantă} \ \ \text{(relaţia lui Poisson)} \quad (3)$$

iar eliminarea lui V între (1) şi (2) dă

$$p^{1-K}T^{K} = \text{constantă} \quad (4)$$

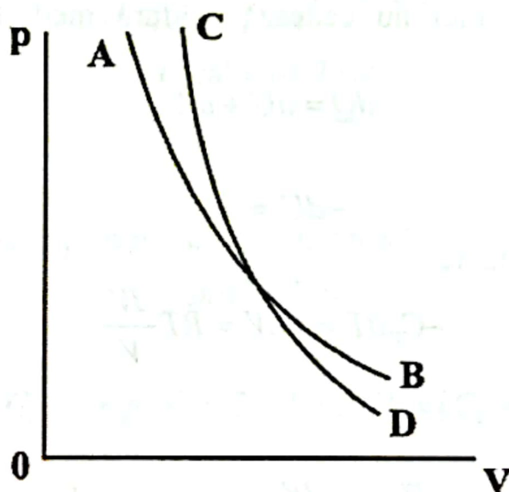


Fig. 7

Alegînd rînd pe rînd cîte două variabile, ajungem la relaţiile (1), (3) şi (4), cari caracterizază transformările adiabatice la gazurile perfecte. Raportîndu-ne la variabilele p şi V şi utilizînd două axe de coordonate (fig. 7), equaţia

$$pV = RT$$

e reprezentată de hiperbole echilatere de forma AB, pe cînd

$$pV^{K} = \text{constantă}$$

e reprezentată de o curbă CD.

Probleme relative la procesele adiabatice

1. Comprimăm adiabatic o moleculă-gr. de gaz perfect, de la V_1 la V_2; se dă temperatura inițială T_1 și se cere să aflăm temperatura finală. Scriem

$$T_1V_1^{K-1} = T_2V_2^{K-1}$$

ceea ce dă

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{K-1}$$

La aer, de exemplu, vom vedea că $K = 1,4$; dacă $T_1 = 273$ și $V_1 = 1000V_2$, avem

$$T_2 = 273\,(1000)^{0,4}$$

Atunci

$$\log_{10} T_2 = \log_{10} 273 + 0,4 \cdot 3 = 3,6362$$

ceea ce conduce la $T = 4330^0$ sau $t^0C = 4057$.

2. Lucrarea mecanică executată în comprimarea unui gaz perfect

În comprimarea adiabatică de la volumul V_1 la V_2, lucrarea mecanică executată este

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Metoda I

Ținînd samă de $pV^K = C = p_1V_1^K$, avem

$$A = \int_{V_1}^{V_2} C\frac{dV}{V^K} = \frac{C}{1-K}\left(V_2^{1-K} - V_1^{1-K}\right)$$

sau

$$A = \frac{p_1V_1^K}{1-K}\left(V_2^{1-K} - V_1^{1-K}\right) = p_1V_1\frac{V_1^{K-1}}{1-K}\left(V_2^{1-K} - V_1^{1-K}\right)$$

sau, cum $p_1V_1 = RT_1$, avem încă

$$A = \frac{RT_1}{1-K}\left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{K-1} - 1\right)$$

În felul acesta calcula Joule lucrul mecanic în comprimarea aerului şi măsura cu calorimetrul căldura produsă Q, putînd stabili valoarea lui $J = \frac{A}{Q}$ (nr. 1 din lista dată la pag. 17[1]).

Metoda a II-a

În starea iniţială, gazul e caracterizat prin datele p_1, V_1, T_1; după comprimarea adiabatică, avem p_2, V_2, T_2. În timpul comprimării, gazul se încălzeşte. Dacă-l lăsăm să se răcească, temperatura se scoboară de la T_2 la T_1 şi gazul cedează căldura $C_V(T_2 - T_1)$. După legea I, această căldură reprezintă lucrul mecanic efectuat; dacă exprimăm în aceleaşi unităţi, avem

$$A = -C_V(T_2 - T_1)$$

Dar din problema întîi, am văzut că

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{K-1}$$

Deci

$$A = -C_V T_1\left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{K-1} - 1\right)$$

Deoarece

$$R = C_P - C_V \text{ şi } \frac{C_P}{C_V} = K$$

avem în definitiv

$$A = \frac{RT_1}{1-K}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{K-1} - 1\right]$$

[1] Pag. 33 în ediţia prezentă (*n. ed.*).

Aplicație numerică

Plecăm de la aer de 0° și presiunea de 1 atm. Cît trebue să-l comprimăm, ca presiunea să se dubleze? Cît se încălzește și ce lucru mecanic se execută dacă masa este de 1 kgr?

Din

$$p_1 V_1^K = p_2 V_2^K$$

avem

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1,4} = 2$$

de unde

$$1,4 \log_{10}\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \log_{10} 2$$

ceea ce dă

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{0,6118}$$

După legea lui Boyle-Mariotte la temperatură constantă, ca să avem presiunea dublă, trebue ca $V_2 = 0,5\,V_1$; aici la comprimarea adiabatică, presiunea se dublează mai răpede, cînd $V_2 = 0,6118\,V_1$.

Pentru a răspunde și la întrebarea a doua, considerăm

$$p_1^{1-K} T_1^K = p_2^{1-K} T_2^K$$

Avem $K = 1,41$; atunci pentru cazul dublării presiunii $p_2 = 2p_1$, avem

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^K = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-K} = \frac{1}{2^{0,41}}$$

De aici

$$1,41 \log_{10}\frac{T_2}{T_1} = -0,41 \log_{10} 2$$

Cum $T_1 = 273$, găsim $T_2 = 333,45°$.

Calcularea lucrului mecanic dă, pentru o moleculă gr.:

$$A = C_V(T_2 - T_1) = C_V(333,45 - 273) = C_V 60,45$$

Pentru 1 kgr. de aer, $C_V = 0,1685\,\text{cal}$. Atunci $A = 10,253\,\text{cal}$, sau A=10,353·424kgr/m.

Raportul $K = \frac{C_P}{C_V}$

La gazurile perfecte, am văzut că

$$C_P = R + C_V \text{ şi } C_V = \frac{3}{2}R$$

Atunci

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{R + \frac{3}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Experimental, s'a constatat acest rezultat la vaporii metalici de Hg; din densitatea de vapori, se vede că la acest metal molecula în stare de vapori este identică cu atomul, cu alte cuvinte că acest metal este, în stare de vapori, monoatomic. Această constatare a permis să se tragă două concluzii:

a. Prin metodele experimentale pe cari le vom indica imediat, s'a constatat că şi la gazurile nobile (Xe, Kr, Ar, He) raportul $K = \frac{C_P}{C_V} = 1,67$. De aici, Lord Rayleigh a tras concluzia că şi la gazurile nobile molecula e monoatomică.

b. Valoarea lui $C_V = \frac{3}{2}R$ a fost găsită ţinîndu-se samă de teoria cinetică a gazurilor perfecte. Deoarece valoarea se întîlneşte la vaporii metalici, ca şi la Xe, Kr, Ar, He etc., urmează că gazurile cu molecula monoatomică sînt cele mai apropiate de gazurile perfecte. Dar în teoria cinetică, toată căldura care se dă se transformă în mişcare dezordonată de translaţie a moleculelor; la acestea s'a admis că nu există mişcare de rotaţie. Atunci conchidem că, la gazurile

monoatomice, atomii pot avea numai mişcări de translaţie şi că n'au mişcări de rotaţie. Vom căuta să lămurim mai tîrziu această chestiune şi să scoatem concluziile trebuitoare.

Metode experimentale pentru determinarea raportului $K = \frac{C_P}{C_V}$

1. Metoda lui Clément şi Desormes

Aparatul întrebuinţat de dînşii e arătat în fig. 8.

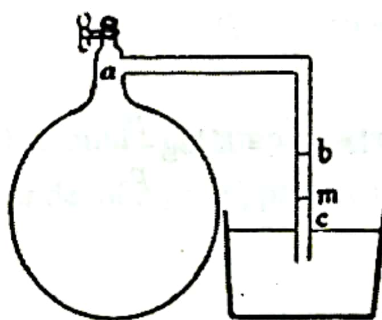


Fig. 8

Se suge prin a ceva aer. Lichidul din pahar se rîdică pînă în b, unde bc = h. În balon, avem o cantitate de gaz, a cărui stare este dată de p_0, V_0 şi T_0. Se învîrteşte la 180° robinetul a; aerul din cameră pătrunde în balon şi comprimă adiabatic aerul aflător mai dinainte acolo; coloana de lichid se scoboară în tub de la b la c. De data aceasta, condiţiile sînt p, V, T. Prin această comprimare adiabatică, masa de gaz s'a încălzit şi ocupă acum volumul V (V nu-i volumul balonului) la presiunea atmosferică p. În sfîrşit, temperatura gazului se scoboară de la T la T_0, volumul de gaz se contractează puţin, coloana de lichid se rîdică de la c la m, unde cm $= h_1$. În această ultimă fază, condiţiile gazului sînt T_0, presiunea $p - h_1 = p_1$, iar volumul îl admitem tot V, întrucît variaţia de volum corespunzătoare lichidului, cm, e neglijabilă faţă de volumul V. Avem deci în cele 3 stări condiţiile:

p_0	V_0	T_0	(1)
p	V	T	(2)
p_1	V	T_0	(3)

Vom putea scrie:

$$p_0V_0 = p_1V$$

la temperatura constantă T_0, apoi

$$p_0V_0^K = pV^K$$

De aici deducem

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^K = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^K$$

sau

$$\log\frac{p}{p_0} = K\log\frac{p_1}{p_0}$$

şi deci

$$K = \frac{\log\dfrac{p}{p_0}}{\log\dfrac{p_1}{p_0}}$$

Ţinînd samă de

$$p = p_0 + \mathrm{bc}$$

şi de relaţia

$$p_1 = p - \mathrm{cm} = p - \mathrm{bc} + \mathrm{bm} = p_0 + \mathrm{bm}$$

avem

$$K = \frac{\log\dfrac{p_0 + \mathrm{bc}}{p_0}}{\log\dfrac{p_0 + \mathrm{bm}}{p_0}}$$

Fracţiunile $\dfrac{\mathrm{bc}}{p_0}$ şi $\dfrac{\mathrm{bm}}{p_0}$ sînt foarte mici în raport cu 1; dezvoltarea logaritmilor naturali în serie conduce atunci la

$$K = \frac{\text{bc}}{\text{bm}}$$

În dezvoltare ne oprim la primul termin.

O demonstraţie elegantă se găseşte în Nernst[1]. Variaţiile de volum corespunzătoare la coloanele de lichid bc şi cm sînt neglijabile. Cele trei stări sînt

I	p_0	V	T_0	cu n' mol. gr. de gaz
II	p	V	T	cu n mol. gr. de gaz
III	p_1	V	T_0	cu n mol. gr. de gaz.

Volumul V e volumul balonului. La temperatura T_0, acest volum e umplut la presiunea p_0 de un număr de mol. gr. n', pe care îl aflăm servindu-ne de relaţia gazurilor perfecte

$$n'RT_0 = p_0V \tag{1}$$

La presiunea p_1, numărul de mol. gr. n e dat de

$$nRT_0 = p_1V \tag{2}$$

La deschiderea robinetului, au intrat în balon $n - n'$ mol. gr. de gaz, care la presiunea atmosferică p ocupă volumul ΔV, dat de relaţia

$$(n - n')RT_0 = p\Delta V$$

Se vede că, ţinînd samă de (1) şi (2), avem

$$\Delta V = \frac{n - n'}{p}RT_0 = \frac{p_1 - p_0}{p}V$$

La deschidere deci, aerul atmosferic de presiune p comprimă în balon volumul ΔV de gaz şi execută lucrarea mecanică

$$p\Delta V = (p_1 - p_0)V$$

Această lucrare mecanică s'a transformat în căldură, aşa că putem scrie

$$(p_1 - p_0)V = nC_V(T - T_0) \tag{3}$$

[1] *Theoretische Chemie*, pag. 57 (1921).

Dar la II şi III masa de gaz e aceeaşi; avem

$$pV = nRT \text{ şi } p_1V = nRT_0 \tag{4}$$

ceea ce dă

$$\frac{p_1}{p} = \frac{T_0}{T}$$

şi

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{T - T_0}{T} \tag{5}$$

Valoarea lui $T - T_0$ scoasă din (5) o trecem în (3) şi avem

$$(p_1 - p_0)V = nC_V T \frac{p - p_1}{p}$$

Ţinînd samă de (4), avem

$$(p_1 - p_0)V = C_V \frac{p - p_1}{p} \frac{pV}{R}$$

sau

$$p_1 - p_0 = (p - p_1)\frac{C_V}{R}$$

Deoarece $R = C_P - C_V$, dacă punem $\frac{C_P}{C_V} = K$, avem

$$\frac{p_1 - p_0}{p - p_1} = \frac{1}{K - 1}$$

De aici,

$$K = 1 + \frac{p - p_1}{p_1 - p_0} = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0} = \frac{\text{bc}}{\text{bm}}$$

2. Metoda lui Lummer şi Pringsheim

Un rezervor de cupru de vreo 10 litri este pus într'o bae de apă. Se comprimă aer în acest rezervoriu. Valorile iniţiale bine determinate sînt p_0 şi T_0. Se deschide robinetul; dilatarea adiabatică aduce valorile la p şi T. Avem

$$p_0^{1-K} T_0^K = p^{1-K} T^K$$

Se determină exact T; de aici

$$(1-K)\log\frac{p_0}{p} = K\log\frac{T}{T_0}$$

de unde

$$K = \frac{\log\frac{p_0}{p}}{\log\frac{p_0}{p} + \log\frac{T}{T_0}}$$

Pentru cazul cînd măsurăm presiunile în atm, avem $p = 1$ şi

$$K = \frac{\log p_0}{\log p_0 + \log T - \log T_0}$$

Valorile lui T şi T_0 se determină exact prin metoda bolometrului.

3. Metoda lui Kundt

Se bazează pe faptul că repegiunea sunetului într'un gaz atîrnă de $K = \frac{C_P}{C_V}$. Într-adevăr, formula lui Newton

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

dă repegiunea sunetului cînd cunoaştem E, coeficientul de elasticitate al gazului şi ρ, densitatea lui ortobarică. Formula de mai sus ia forme diferite, după cum admitem că formarea de unde dilatate şi condensate alcătueşte un proces izoterm ori adiabatic. În prima ipoteză, cînd procesul e izoterm, avem T = constant;

$$pV = RT$$

prin diferenţiare dă

$$Vdp + pdV = 0$$

de unde

$$\frac{dp}{\frac{-dV}{V}} = E = p$$

Atunci

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

Dacă ρ_0 e densitatea la 0°C, avem $\rho = \frac{\rho_0}{1+\alpha t}$ şi

$$v = \sqrt{\frac{p(1+\alpha t)}{\rho_0}}$$

Pentru aer la 760 mm şi 0°C, avem

$$p = 1033 \cdot 981 \text{ şi } \rho_0 = 0{,}001293$$

aşa că

$$v = \sqrt{\frac{1033 \cdot 981(1+\alpha t)}{0{,}001293}}$$

dă pentru $t = 0°C$

$$v_0 = 276{,}5 \text{ m/s}$$

La 15°C, am avea

$$v_{15°C} = 276{,}5\sqrt{1+15\alpha} = 288\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Determinările experimentale au dat 330 m/s.

Laplace admite că formarea undelor sonore în gazuri ar fi un proces *adiabatic*. Atunci

$$pV^K = \text{constant}$$

$$\log p + K \log V = \text{constantă}$$

şi prin diferenţiare

$$\frac{dp}{p} + K\frac{dV}{V} = 0$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dp}{\frac{-dV}{V}} = Kp$$

Atunci

$$v = \sqrt{K\frac{p}{\rho}}$$

Pentru aer, valorile găsite de curînd dau pentru K = 1,403. Atunci se vede că pentru $t = 15°\text{C}$, avem

$$v_{15°\text{C}} = \sqrt{1{,}403\frac{1033 \cdot 981}{0.001293}(1+\alpha t)} = 288\sqrt{1{,}403} = 333\,\text{m/s}$$

Numărul acesta concordă pe deplin cu valoarea găsită experimental. Atunci scoatem încheerea că valoarea lui v pentru un gaz atîrnă de valoarea lui K.

$$v = \sqrt{K\frac{p}{\rho}}$$

Pentru aer avem, la aceeaşi temperatură şi presiune,

$$v_1 = \sqrt{1{,}403\frac{p}{\rho_1}}$$

De aici

$$\frac{v}{v_1} = \sqrt{\frac{K}{1{,}403} \cdot \frac{\rho_1}{\rho}}$$

Pondul molecular[1] al gazului este însă dat de formula

[1] Masa moleculară (*n. ed.*).

$$M = 28{,}9\frac{\rho}{\rho_1}$$

Atunci

$$\frac{v}{v_1} = \sqrt{\frac{K}{1{,}403}\frac{28{,}9}{M}} \qquad (1)$$

Este de ajuns să cunoaştem raportul repegiunelor sunetului în gaz şi aer ca să avem pe *K*. Raportul repegiunelor v şi v_1 se capătă experimental uşor, cu ajutorul metodei figurilor a lui Kundt.



Fig. 9

Un tub cu pulbere de licopodium ori de dop, ori acid silicic etc., e prevăzut la un capăt cu un dop a, iar la celălalt cu o vargă metalică terminată prin dopul b. Varga e fixată de o masă la mijlocul ei A. Frecînd porţiunea AC cu o piele prevăzută cu sacîz, determinăm în vargă vibraţii longitudinale, care se transmit prin gazul din tub la a; undele directe şi cele reflectate dau în tub noduri; distanţa a două noduri se poate măsura şi deci cunoaşte exact. Pentru aer avem

$$\lambda_1 = v_1 T$$

şi în gaz

$$\lambda = vT$$

Atunci

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{v_1}{v}$$

Atunci formula (1) dă

$$\left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 = \frac{1{,}403 \cdot M}{K \cdot 28{,}9}$$

De aici putem afla valoarea lui *K*. Aşa au determinat Kundt şi Warburg valoarea *K* pentru vaporii de mercur.

Raportul $K = \frac{C_P}{C_V}$ *: Rezultate experimentale*

Aceste rezultate sînt date în tabloul care urmează:

	K		K		K
aer	1,403	HCl	1,40	Cl_2	1,32
He	1,67	HI	1,40	Br_2	1,29
Ar	1,67	H_2O (vapori)	1,33	N_2O	1,27
Hg (vapori)	1,67	CO_2	1,30	SO_2	1,26
CO, O_2, N_2	1,40	CS_2	1,20	Eter	1,06
H_2S	1,33	$CHCl_3$	1,15		
CH_4	1,32	C_2H_5OH	1,13		
$CH_2=CH_2$	1,24	C_6H_6	1,11		
NO	1,39				

Din acest tablou se vede că, cu cît molecula e mai complicată, cu atît *K* e mai mic. Am accentuat mai sus însămnătatea faptului că la gazurile monoatomice se găseşte $K = 1,67$.

La gazurile *poliatomice*, pe lîngă energia de translaţie *L*, calculată ca mai sus la gazurile perfecte, intervine şi energia *E* a atomilor în interiorul moleculei. Atunci energia interioară *U* este dată de

$$U = L + E$$

Aici $L = \frac{3}{2}RT$. Punem $E = hL$; atunci

$$U = (1+h)L = 1,5(1+h)RT$$

şi

$$\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}(1+h)R = C_V$$

iar

$$C_P = R + C_V = R + \frac{3}{2}hR + \frac{3}{2}R$$

De aici

$$K = \frac{5+3h}{3(1+h)} = \frac{1,67+h}{1+h}$$

ceea ce dă pentru h valoarea

$$h = \frac{1,67-K}{K-1}$$

Avem deci posibilitatea ca din cunoaşterea lui K să scoatem încheeri cu privire la energia atomilor din moleculă.

La gazurile biatomice, în genere $K = 1,4$, ceea ce dă

$$h = 0,67 = \frac{2}{3};\ C_V = \frac{3}{2}\left(1+\frac{2}{3}\right)R = 5 \text{ cal}$$

Pentru vaporii de apă	K=1,33	C_V= 3+3 = 6 cal.
Pentru vaporii de benzol C_6H_6	K=1,11	C_V = 3+15 = 18 cal.
Pentru vaporii de eter	K=1,06	C_V = 3+30 = 33 cal.

Natural, energia interioară a moleculei este cu atît mai mare, cu cît avem mai mulţi atomi în moleculă.

Experimental, Koch a constatat că raportul $K = \frac{C_P}{C_V}$ variază cu temperatura şi presiunea. Aşa pentru aer

	25 atm	100 atm	200 atm
la 0°C	1,473	1,646	1,828
la -79°C	1,405	2,001	2,413

Relativ la căldurile specifice ale gazurilor, redăm aici dezvoltările ce se găsesc în Perrin[1].

1. Pentru un gaz monoatomic $C_V = 2{,}98 \text{ cal}$, ceea ce experienţa confirmă la Ar şi Hg (vapori). Conchidem că atomii n'au energie de rotaţie.

2. La moleculele biatomice se pot calcula pentru C_V diferite valori, după felul cum ne închipuim că se mişcă atomii în moleculă[2]. Aşa, dacă sistemul de doi atomi se poate compara cu un corp solid, se calculează $C_V = 5{,}96$ dacă nu există axă de revoluţie şi $C_V = 5$ dacă atomii stau ca la o halteră. În caz cînd sistemul nu se poate asămăna cu un corp solid şi atomii au mişcare oscilatoare în interiorul moleculei, C_V este mai mare decît 5 şi poate ajunge la 7.

La hidrogen s'a găsit de Eucken $C_V = 3$ la $T = 50$ sau $t = -223$, ceea ce nu concordă cu valorile de mai sus. Este deci nevoe de dat o explicare şi acestui fapt. Vom reveni mai tîrziu asupra chestiei, arătînd că este nevoe să se introducă noi ipoteze, părăsindu-se drumul clasic.

În sfîrşit, Langevin se ocupă de căldura specifică sub volum constant la gazurile puternic comprimate. Ciocnirile între molecule sînt acum mai dese, ele se deformează şi o parte din energie apare ca energie potenţială, ascunsă, aşa cum cere teoria ciocnirilor, cînd considerăm faza I la corpurile perfect elastice. Acum intervine însă şi un alt factor: la gazurile puternic comprimate, atomii a două molecule vecine vin în imediata apropiere; atracţiile acestor atomi slăbesc legăturile dintre atomi în interiorul moleculelor[3]: atomii devin mai mobili; gazurile puternic comprimate s'ar apropia aşa de corpurile solide; căldura s'ar găsi mai ales sub formă de mişcări atomice şi nu moleculare.

Gazurile reale şi legea I a termodinamicei

Cînd ne-am ocupat de energia interioară a gazurilor, am descris experienţele lui Gay-Lussac şi Joule făcute cu aerul şi cari păreau că arată că energia interioară U este şi la gazurile reale independentă de volum.

---

[1] *Les atomes*, (pag. 92, 93, 98 şi 221, 222). Perrin expune acolo vederile lui Boltzmann.

[2] Vezi şi Vigneron, pag. 22-25 (1924).

[3] Interpretarea aceasta e în deplin acord cu cele ce am arătat în *Introducere în studiul chimiei fizicale*. I. *Teoria cinetică*, la pag. 158-159 (1921).

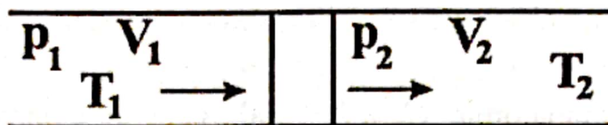


Fig. 10

Pentru a avea în această privinţă rezultatele sigure, am amintit atunci că Joule şi Sir W. Thomson au întreprins o altă serie de experienţe, lăsînd să treacă un curent de gaz printr'un dop de vată, de la o presiune p_1 la alta mai mică p_2 (fig. 10). La unele gazuri cum e aerul, CO_2 etc., ei constatară o scădere de temperatură $T_1 - T_2$ proporţională cu diferenţa de presiune $p_1 - p_2$, pe cînd la hidrogen constatară că avea loc o creştere de temperatură. Teoria lui Van der Waals şi legea I permit să ne dăm samă de aceste constatări.

Formulele $dQ = dU + dA$ şi $Q = U + A$ dau pentru procesul adiabatic $Q = 0$ şi

$$-U = A$$

În detenta gazului real, are loc o variaţie a energiei interioare $-U$ egală cu lucrarea mecanică exterioară A executată de gaz. Dar cînd gazul se dilată prin tampon, pe de o parte se execută lucru mecanic p_1V_1 la presiunea constantă p_1 pentru o mol. gr., iar pe de alta se cîştigă lucrarea mecanică p_2V_2 la presiunea constantă p_2. Lucrul mecanic executat de o mol. gr. către exterior este deci

$$A = -U = p_2V_2 - p_1V_1$$

Să calculăm atît pe $-U$, cît şi diferenţa din membrul al doilea. Avem

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial V}dV$$

de unde

$$-U = -\int dU = -\int \frac{\partial U}{\partial T}dT - \int \frac{\partial U}{\partial V}dV$$

Dar am văzut că

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_V$$

de unde

$$-\int_{T_1}^{T_2}\frac{\partial U}{\partial T}dT=-C_V\left(T_2-T_1\right)$$

Pentru a calcula $\int\frac{\partial U}{\partial V}dV$, trebue să ne amintim că, după Van der Waals, cînd gazurile se dilată, se execută lucrări mecanice contra atracţiilor moleculare. Valoarea acestor atracţii ca presiune îndreptată către interior ştim că este a/V^2 , aşa că

$$\int_{V_1}^{V_2}\frac{\partial U}{\partial V}dV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{a}{V^2}dV=-a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

Atunci

$$-U=-C_V\left(T_2-T_1\right)+a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)=p_2V_2-p_1V_1 \qquad (1)$$

După Van der Waals

$$p_1V_1=RT_1-\frac{a}{V_1}+bp_1+\frac{ab}{V_1^2}$$

$$p_2V_2=RT_2-\frac{a}{V_2}+bp_2+\frac{ab}{V_2^2}$$

Atunci

$$p_2V_2-p_1V_1=R\left(T_2-T_1\right)-\frac{a}{V_2}+\frac{a}{V_1}+b\left(p_2-p_1\right)+ab\left(\frac{1}{V_2^2}-\frac{1}{V_1^2}\right) \qquad (2)$$

Deoarece *a* şi *b* sînt cantităţi foarte mici, termenul care conţine *ab* e neglijabil; relaţia (2) devine, ţinînd samă de (1)

$$-C_V\left(T_2-T_1\right)+\frac{a}{V_2}-\frac{a}{V_1}=R\left(T_2-T_1\right)-\frac{a}{V_2}+\frac{a}{V_1}+b\left(p_2-p_1\right) \qquad (3)$$

Cum am văzut

$$C_P=R+C_V$$

Atunci (3) trece în

$$-C_P(T_1-T_2)=2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)+b(p_1-p_2) \qquad (4)$$

Putem afla o valoare aproximativă a termenului întîi din membrul al doilea, scriind

$$\frac{1}{V_2}=\frac{p_2}{RT_2} \qquad \text{şi} \qquad \frac{1}{V_1}=\frac{p_1}{RT_1}$$

aşa că avem

$$C_P(T_1-T_2)=-\frac{2a}{R}\left(\frac{p_2}{T_2}-\frac{p_1}{T_1}\right)-b(p_1-p_2) \qquad (5)$$

Considerînd cazul cînd valorile T_1 şi T_2 sînt foarte apropiate, avem

$$C_P(T_1-T_2)=\frac{2a}{RT_1}(p_1-p_2)-b(p_1-p_2)=(p_1-p_2)\left[\frac{2a}{RT_1}-b\right]$$

Expresiunea

$$\frac{\frac{2a}{RT_1}-b}{C_P}=K$$

este o cantitate constantă. În $T_1-T_2=K(p_1-p_2)$, această constantă K va determina sămnul lui T_1-T_2, deoarece avem totdeauna $p_1>p_2$. Să căutăm să calculăm K. Valorile lui a şi b din equaţia lui Van der Waals atîrnă de unităţile alese pentru volume şi presiuni. Pentru *litru* şi *atm*, avem

$$1\ \text{litru/atm}=1000\cdot1033\cdot981\ \text{ergi}=10^9\cdot1{,}01\ \text{ergi}$$

Valoarea lui R în ergi, $8{,}317\cdot10^7$ devine în litru/atm

$$R=\frac{8{,}317\cdot10^7}{1{,}01\cdot10^9}=0{,}082\ \text{litru/atm}$$

iar 1 litru/atm valorează

$$\frac{1,01\cdot 10^9}{4,19\cdot 10^7}=24,1\ \text{cal.}$$

Deoarece C_P e dat în cal., pentru a-l transforma în litru/atm trebue să-l împărţim prin 24,1; valoarea lui K devine

$$K=\frac{\frac{2a}{RT_1}-b}{\frac{C_P}{24,1}}=\frac{\frac{2a}{0,082T_1}-b}{C_P}24,1$$

Vom considera cîteva date numerice.

1. La oxigen

$$C_P=6,9\ \text{cal};\quad a=1,36;\quad b=0,0316;\quad RT_1=273\cdot 0,082=22,4$$

$$K=\frac{\frac{2,72}{22,4}-0,0316}{6,9}24,1=0,31$$

Formula

$$T_1-T_2=K(p_1-p_2)=0,31(p_1-p_2)$$

dă $T_1-T_2=0,31$ pentru $p_1-p_2=1$ atm. Joule şi Thomson au găsit $T_1-T_2=0,28$ pentru $p_1-p_2=1$ atm, în bun acord cu teoria.

2. La CO_2,

$$C_P=2,9\ \text{cal},\ a=3,61,\ b=0,0428$$

$$T_1-T_2=\frac{\frac{7,22}{22,4}-0,0428}{8,9}=0,77$$

pe cînd, experimental, Kessler a găsit $T_1-T_2=1,17$ la $t=20°$.

3. Pentru hidrogen, Joule şi Thomson constatară o creştere de temperatură la dilatarea prin tampon. De fapt, Regnault găsi că H_2 este un gaz “plus que parfait”, la care $p_1V_1>p_2V_2$ cînd $p_1>p_2$.

În relaţia (1), membrul al doilea e negativ acum şi de aceea sămnul lui

U se schimbă. Acum avem într-adevăr

$$C_p = 6{,}82\ \text{cal}\,,\quad a = 0{,}18\,,\ b = 0{,}023$$

şi

$$K = \frac{\frac{0{,}38}{22{,}4} - 0{,}023}{6{,}82} 24{,}1 = -0{,}02$$

Acelaşi lucru îl întîlnim şi la heliu. Pentru aceste două gazuri, valoarea lui

$$K = \frac{\frac{2a}{RT_1} - b}{C_P} 24{,}1$$

este negativă cînd plecăm de la $T_1 = 273$.

Cu cît T_1 scade, cu atît în numărător termenul $2a/RT_1$ creşte şi vom găsi o temperatură T care să satisfacă relaţia

$$\frac{2a}{RT} - b = 0$$

Pentru hidrogen, această temperatură este dată de

$$\frac{0{,}38}{0{,}082T} - 0{,}023 = 0$$

şi are valoarea T = 200. La T = 200 sau $t = -73°\,C$, valoarea lui K pentru hidrogen este zero. Sub temperatura $T = 200°$, la hidrogen avem ca şi la celelalte gazuri $K > 0$. De fapt, Olszewski a constatat că la $-80°$ hidrogenul prin dilatare se răceşte, ca şi O_2, CO_2 etc. Temperatura T care face K = 0 se numeşte punct de inversiune. Cu maşina Linde n'am putea lichefia H_2, plecînd de la temperaturi mai mari decît -73°C. Ca să-l transformăm în lichid prin răcire cu contracurent, trebue să-l răcim prealabil sub -73°C.

Bioxidul de carbon şi oxigenul se pot lichefia uşor cu maşina Linde, plecînd de la temperatura ordinară, căci punctele lor de inversiune sînt foarte înalte. Din datele numerice de mai sus, avem

pentru oxigen T = 1065 °K sau 792 °C

iar pentru CO_2 T = 2050 °K absolut

De fapt, Joule şi Thomson, lucrînd cu aceste din urmă gazuri la temperaturi

mai rîdicate, constatară că efectul $T_1 - T_2 = K(p_1 - p_2)$ era mai mic. Din expunerea de mai sus, se vede pentru ce hidrogenul n'a putut fi lichefiat cu maşina Linde-Hampson. Heliul se poartă la fel cu hidrogenul.

Schimbările de stare şi legea I

Topirea

Temperatura de topire (sau punctul de topire) se caracterizază prin aceea că la această temperatură pot sta împreună, pot coexista, corpul solid şi lichid. Se cunosc din fizică legile topirei. Căldura ce trebue s'o dăm, ca să topim 1 gr. de substanţă, se numeşte căldură de topire; cînd topim o molec. gr., avem căldura moleculară de topire.

Din punct de vedere termodinamic, trebue să ţinem samă de faptul că în timpul topirii temperatura rămîne neschimbată şi că lucrarea mecanică exterioară executată în timpul topirei este extrem de mică, întrucît şi variaţia de volum este foarte mică. Formula

$$dQ = dU + dA$$

trece în acest caz în

$$dQ = dU$$

căci dA este neglijabil.

Experimental se constată că, dacă variem presiunea, variază şi punctul de topire, aşa că putem topi un corp sub diferite presiuni, la diferite temperaturi. Ne propunem atunci să vedem cum variază căldura de topire Q cu temperatura.

Prima metodă

Luăm un corp la punctul de topire T; sistemul e în parte solid, în parte lichid, cu alte cuvinte avem înaintea noastră două faze. Sub o altă presiune, punctul de topire va fi $T + dT$. Putem aduce o moleculă gr. de corp solid de temperatură T în lichid de $T + dT$ pe două căi şi variaţia energiei interne U va fi aceeaşi, conform cu legea I.

a. Topim corpul la T, se absoarbe căldura Q; lichidul obţinut îl încălzim cu dT; îi dăm căldura CdT, dacă notăm cu C căldura specifică a lichidului. Variaţia energiei interioare în acest proces este

$$U = Q + CdT$$

b. Încălzim întîi corpul solid cu dT, îi dăm căldura $C_S dT$; îl topim apoi la $T+dT$ şi căldura de topire absorbită este $Q+dQ$. Odată cu încălzirea solidului cu dT, a trebuit să modificăm şi presiunea exterioară; această modificare reprezintă o lucrare mecanică exterioară cîştigată sau consumată, care deci nu intră în valoarea lui U. Pe această a doua cale avem

$$U = C_S dT + Q + dQ$$

Deoarece variaţia energiei interioare U atîrnă numai de starea iniţială şi finală şi este independentă de drumul intermediar, vom scrie

$$Q + CdT = C_S dT + Q + dQ$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dQ}{dT} = C - C_S$$

Pentru apă, Pettersen a găsit:

la	$t = -2,8°$	-5°	-6,5°
	$Q = 77,85$	76,75	76,0 cal.

De aici se calculează

$$\frac{dQ}{dT} = 0,5 \text{ cal}$$

pe cînd

$$C - C_S = 1,000 - 0,602 = 0,498 \text{ cal}$$

Metoda a doua

Fu aplicată de Lippmann. Dacă U atîrnă numai de starea iniţială şi finală, atunci dU e diferenţială exactă. La topire am văzut că avem dA neglijabil şi formula

$$dQ = dU + dA$$

trece în

$$dQ = dU$$

Atunci şi dQ e diferenţială exactă. Pentru a aplica legea I, calculăm dQ, alegînd două variabile independente şi scriem că dQ e diferenţială exactă.

Luăm un gr. de corp la temperatura de topire T; fracţia x e lichidă, 1-x solidă. Notăm cu u' volumul specific al lichidului şi u al corpului solid.

Volumul corpului este

$$V = u'x + u(1-x)$$

Dăm căldura dQ ca să trecem de la temperatura T la $T+dT$ şi în acelaşi timp variem şi presiunea. Cu ajutorul căldurii dQ, rîdicăm temperaturile la corpul solid şi lichid, ceea ce reclamă căldurile $C_S dT(1-x)$ şi $xCdT$ şi topim dx gr. Dacă căldura de topire este Q pentru 1 gr., se absorb Qdx cal. pentru topirea celor dx mol. gr. Avem atunci

$$dQ = (1-x)C_S dT + xCdT + Qdx$$

sau

$$dQ = \left[(1-x)C_S + xC\right]dT + Qdx = dU$$

Deoarece dQ e diferenţială exactă, avem

$$\frac{d}{dx}\left((1-x)C_S + xC\right) = \frac{dQ}{dT}$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dQ}{dT} = C - C_S$$

ca în cazul metodei întîi.

Evaporarea

Evaporînd un gr. de substanţă la temperatură constantă, se absoarbe căldura de evaporare L, care este suma căldurii de evaporare interne λ şi a lucrării mecanice exterioare, executate în timpul evaporării către exterior. Atunci avem

$$L = \lambda + p(V - v)$$

unde p e tensiunea de vapori, V = volumul unui gr. ori molecular în stare de vapori şi v volumul în stare lichidă fie pentru 1 gr., fie pentru o mol. gr. Voim să vedem cum variază L cu temperatura.

Metoda lui Lippmann

Avem 1 gr. de substanţă. Fracţia x este în stare de vapori saturaţi, iar 1-x în stare lichidă. Temperatura e T. Dînd căldura dQ, avem

$$dU = dQ - pdV$$

Cu căldura dQ, reuşim:

1. să rîdicăm temperatura vaporilor saturaţi cu dT, aşa ca ei să rămîe tot saturaţi; se absoarbe aşa căldura $xC_g dT$ dacă C_g = căldura specifică a vaporilor saturaţi;

2. să ridicăm temperatura lichidului cu dT, ceea ce reclamă căldura $C(1-x)dT$;

3. să evaporăm cantitatea dx, ceea ce necesită Ldx unităţi de căldură. În definitiv,

$$dQ = xC_g dT + (1-x)CdT + Ldx \tag{1}$$

Volumul V ocupat de substanţă se calculează ţinînd samă că u' = volumul specific al vaporilor saturaţi, u = volumul specific al lichidului. Avem

$$V = u'x + (1-x)u \tag{2}$$

Variabilele sînt T şi x. Avem

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T}dT + \frac{\partial V}{\partial x}dx \tag{3}$$

Ţinînd samă de (2), avem

$$\frac{\partial V}{\partial T} = x\frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x)\frac{\partial u}{\partial T} \tag{4}$$

şi

$$\frac{\partial V}{\partial T} = u' - u$$

Ţinînd samă de (1), avem

$$dU = \left[xC_g + (1-x)C\right]dT + Ldx - p\left[x\frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x)\frac{\partial u}{\partial T}\right]dT - p(u'-u)dx$$

sau, grupînd termenii,

$$dU = \left[xC_g + (1-x)C - p\left(x\frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x)\frac{\partial u}{\partial T}\right)\right]dT + \left[L - p(u'-u)\right]dx$$

Deoarece dU e diferenţială exactă, scriem

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[xC_g+(1-x)C-p\left(x\frac{\partial u'}{\partial T}+(1-x)\frac{\partial u}{\partial T}\right)\right]=\frac{\partial}{\partial T}\left(L-p(u'-u)\right)$$

ceea ce dă

$$C_g-C-p\left(\frac{\partial u'}{\partial T}-\frac{\partial u}{\partial T}\right)=\frac{dL}{dT}-p\left(\frac{\partial u'}{\partial T}-\frac{\partial u}{\partial T}\right)-(u'-u)\frac{dp}{dT}$$

Făcînd reducerile trebuitoare, avem

$$\frac{dL}{dT}=C_g-C+(u'-u)\frac{dp}{dT} \tag{5}$$

Am fi putut întrebuinţa şi metoda directă, cum am făcut la topire. Evaporăm 1 gr. de lichid la T şi apoi încălzim vaporii saturaţi cu dT, aşa ca ei să rămîe tot saturaţi. Se absoarbe aşa în total căldura $L+C_g dT$ pe drumul acesta. Dar putem încălzi întîi lichidul cu dT şi apoi să-l evaporăm la $T+dT$. Am scrie că variaţiile lui U pe ambele căi sînt aceleaşi. Am ajunge tot la formula (5), ca prin metoda Lippmann.

Merită însă o atenţiune specială noţiunea de căldură specifică, C_g, a vaporilor saturaţi. La temperatura T evaporăm 1 gr. de lichid; dăm căldura L şi cîştigăm lucrul mecanic $p(u'-u)$; încălzim vaporii saturaţi cu dT la presiunea constantă p; dăm căldura $C_p dT$; apoi la temperatura $T+dT$ comprimăm vaporii aşa ca să rîdicăm presiunea de la p la $p+dp$, ultima corespunzînd temperaturei $T+dT$; în comprimare se dezvoltă o cantitate de căldură, pe care o putem uşor calcula. Variaţia de volum specific cu presiunea este

$$\frac{\partial u'}{\partial p}dp$$

şi lucrul mecanic corespunzător acestei variaţii de volum este

$$p\frac{\partial u'}{\partial p}dp$$

ceea ce putem scrie încă

$$p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT}dT$$

În definitiv, pentru a încălzi cu dT 1 gr. de vapori, aşa ca să rămîe saturaţi, dăm căldura $C_g\,dT$, egală cu suma căldurilor arătate în operaţiile de mai sus

$$C_g dT = C_P dT + p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT}dT \qquad (6)$$

ceea ce conduce la

$$C_g = C_P + p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT}$$

În această expresiune, avem totdeauna

$$C_P > 0, \quad p > 0, \quad \frac{\partial u'}{\partial p} < 0 \text{ şi } \frac{dp}{dT} > 0$$

Sămnul lui C_g va atîrnă deci de mărimea relativă a termenilor $C_P > 0$ şi $p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT} < 0$. Vom putea avea

$$C_g \gtrless 0$$

după cum

$$C_P + p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT} \gtrless 0$$

Cînd $C_g > 0$, trebue să dăm căldură pentru încălzirea şi comprimarea vaporilor, aşa ca să-i menţinem saturaţi. Asta însamnă că, prin comprimarea vaporilor, căldura

$$p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT}$$

nu ajunge să acopere căldura $C_P dT$. Este nevoe să mai dăm căldura corespunzătoare sumei algebrice

$$\left(C_P + p\frac{\partial u'}{\partial p}\frac{dp}{dT}\right)dT$$

Pentru a acoperi această lipsă de căldură şi vaporii în comprimare se condensează parţial, cedînd aşa căldură.

Deci în cazul cînd $C_g > 0$, comprimarea vaporilor e însoţită de condensarea lor parţială; dilatarea, din contra, absoarbe o cantitate de căldură mai mică decît $C_P \, dT$; temperatura se scoboară cu $\Delta T < dT$ şi vaporii rămîn nesaturaţi, sau supraîncălziţi.

Cînd $C_g < 0$, avem, în valoare absolută

$$C_P < p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT}$$

Comprimarea degajază atîta căldură, încît valoarea $C_P \, dT$ e întrecută; temperatura se rîdică cu $\Delta T > dT$ şi vaporii devin prin comprimare supraîncălziţi şi deci nu se condensază. Atunci dilatarea adiabatică răceşte vaporii cu $\Delta T > dT$ şi îi sileşte ca în parte să se condenseze.

În cazul cînd $C_g = 0$, atît dilatarea, cît şi comprimarea vaporilor îi lasă saturaţi. Pentru temperaturi depărtate de cea critică, putem transforma expresiunea (6) ţinînd samă de faptul că, pentru o mol. gr., avem

$$u' = V = \frac{RT}{p}$$

La temperatură constantă avem

$$\frac{dV}{dp} = \frac{\partial u'}{\partial p} = -\frac{RT}{p^2}$$

şi (6) devine

$$C_g = C_P - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT} = C_p - u' \frac{dp}{dT} \tag{7}$$

Atunci, însămnînd cu λ căldura mol. de evaporare, avem $\lambda = ML$ şi relaţia (5) dă

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_g - C + (u' - u) \frac{dp}{dT} \tag{8}$$

unde C_g, C, u' şi u se raportează la o moleculă. gr. Această relaţie, departe de punctul critic, devine

$$\frac{d\lambda}{dt} = C_g - C + u'\frac{dp}{dT}$$

căci *u* e mic față de *u'*. Ținînd samă și de (7) avem

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C \qquad (9)$$

care e analogă expresiunii $\frac{dL}{dT}$ de la topire; $\frac{d\lambda}{dT}$ și $\frac{dL}{dT}$ atîrnă în acest caz numai de căldurile specifice ale corpurilor și anume C_P, C pentru evaporare și C, C_S pentru topire. Expresiunile lui $\frac{dL}{dT}$ ca și $\frac{d\lambda}{dT}$ dat de (9) alcătuesc cazuri particulare ale unei formule mai generale, pe care vom semnala-o mai tîrziu.

Putem utiliza relația (7) ca să calculăm C_g pentru vaporii de apă. La $t = 100°$, avem $C_P = 0{,}45$, $u' = 1{,}650$ litri și $\frac{dp}{dT} = 0{,}042$; atunci

$$u'\frac{dp}{dT} = 0{,}0694 \text{ litr./atm.} = 0{,}0694 \cdot 24{,}1 \text{ cal.} = 1{,}67 \text{ cal.}$$

Atunci

$$C_g = 0{,}45 - 1{,}67 = -1{,}22 \text{ cal.}$$

Comprimînd 1 gr. de vapori de apă la 100°, se dezvoltă 1,2 cal.; dacă această căldură nu se degajază, vaporii de apă rămîn supraîncălziți. Dacă dilatăm adiabatic vaporii de apă, ei se condensază. În special condensarea se face în jurul firelor de colb, ori al ionilor, cînd îi introducem în vapori dilatați.

Termochimia[1]

Mai înainte ne-am ocupat de schimbările de stare. Vom trece acum la schimbările chimice, pe care le vom considera din punctul de vedere al legii I. Plecăm de la un caz concret. Luăm un amestec compus din două vol. H_2 și un

[1] Capitolul acesta este aproape în întregime după Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie und der Thermodynamik.*

vol. O_2 şi începem să-l încălzim, plecînd de la temperaturi joase. Ne îngrijim ca volumul amestecului să rămîe constant. Căldura ce i-o dăm

$$dQ = dU + dA$$

serveşte să facă să crească numai U, căci volumul fiind constant, $dA = 0$. La o temperatură anumită însă, ambele gazuri se combină pentru a da apă. Temperatura aceasta este numită de aprindere şi reacţia chimică se face cu dezvoltare de căldură. Acum energia internă a sistemului a suferit o scădere, egală cu căldura dezvoltată. Putem repeta experienţa cu un amestec de S şi Fe în pulbere. La o temperatură determinată, ambele corpuri se unesc pentru a da SFe şi cu ocazia aceasta se dezvoltă căldură. Am ales exemplele de mai sus, condiţionîndu-le de constanţa volumului. Se poate însă întîmpla ca odată cu reacţia chimică să varieze şi volumul; în acest caz, căldura dezvoltată de reacţie serveşte pe de o parte la încălzirea sistemului, iar pe de alta ca să facă lucru mecanic exterior.

De aceea, dacă voim să avem cunoştinţă exactă de toată căldura dezvoltată, va trebui să ne îngrijim ca volumul şi temperatura să rămîie neschimbate. În aceste condiţiuni, căldura Q dezvoltată reprezintă scăderea energiei interne a sistemului şi se numeşte căldură de reacţie. Astfel e cazul reacţiei chimice cînd nişte corpuri A+B se transformă în altele, C+D



$$A + B = C + D \qquad (1)$$

Cînd este vorba de căldură ce se dezvoltă în formarea unui corp A din elemente, se dă acestei călduri numele de căldură de formare. Vom stabili mai tîrziu relaţia ce există între căldura reacţiei de mai sus, (1), şi căldurile de formare ale corpurilor A, B, C, D din elemente. Cînd o reacţie chimică se face cu dezvoltare de căldură, reacţia se numeşte exotermică şi Q se consideră în termochimie pozitiv; dacă reacţia se face cu absorbire de căldură, ea este endotermică şi $Q < 0$.

Cantitatea de căldură Q atîrnă de cantitatea de substanţă care ia parte la reacţie; pentru a avea rezultate comparabile, Q se raportează totdeauna la cantităţi moleculare, aşa cum acestea sînt date de densităţile de vapori.

Cînd corpul e solid sau lichid şi nu-i cunoaştem densitatea de vapori, pondul molecular se raportează la formula chimică ce o atribuim acestui corp. Aşa 206 gr. Pb se unesc cu 32 gr. S dezvoltînd 18400 cal.; atunci $Q = +18400$

cal. este căldura de formare a sulfurii de plumb din elementele solide.

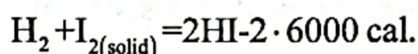
Termochimia studiază căldurile de reacţie, în aceste condiţii: volum şi temperatură constante şi reacţii între cantităţi moleculare. O serie de convenţiuni au stabilit şi modul cum trebue redate în scris rezultatele termochimice. Formulele întrebuinţate sînt de forma:


$$A+B=AB+Q \text{ cal.}$$

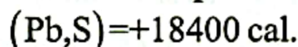
Aşa

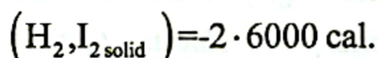

$$S+Pb=PbS+18400 \text{ cal.}$$

sau


$$H_2+I_{2(solid)}=2HI-2\cdot 6000 \text{ cal.}$$

Pentru un HI avem deci -6000 cal. Pentru prescurtare se poate încă scrie


$$(Pb,S)=+18400 \text{ cal.}$$


$$\left(H_2,I_{2\,solid}\right)=-2\cdot 6000 \text{ cal.}$$

E greu să menţinem volumul constant, cînd are loc o reacţie chimică. Cînd volumul creşte, avem lucru mecanic pozitiv; în cazul contrar, lucrarea mecanică e negativă. Dacă reacţia se face în vas deschis, presiunea e constantă şi căldura de reacţie Q apare ca suma căldurei măsurate Q' şi a celei consumate ca lucrare mecanică exterioară A,

$$Q=Q'+A$$

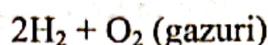
Cînd reacţia se face între corpuri solide şi lichide, în genere A este mic şi putem pune

$$Q=Q'$$

Dacă la reacţie iau parte şi gazuri, se poate ţine samă de valoarea lui A. În cazul reacţiei la presiune constantă p, dacă V este volumul unei mol. gr. la temperatura T şi presiunea p, atunci $pV=RT$ este lucrarea mecanică exterioară pentru o mol. gr. şi nRT pentru n mol. gr., aşa că $Q=Q'+nRT$.

La $H_2+I_{2(solid)}$ avem n = 1, căci apar două vol. HI, dar dispare 1 vol.

de H_2. În acelaşi fel se calculează *A* cînd e vorba de vapori. La reacţia



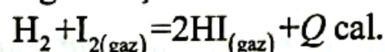
$$2H_2 + O_2 \text{ (gazuri)}$$

avem n = -1 cînd rezultă vapori de apă şi n = -3 cînd rezultă apă lichidă. Calculele au arătat că în multe cazuri nRT e mic faţă de Q'.

Energia internă a unei substanţe atîrnă de starea ei de agregare; un corp în stare solidă are energia interioară mai mică decît acelaşi corp în stare lichidă la aceeaşi temperatură. Tot aşa, vaporii au mai multă energie interioară decît solidul ori lichidul din care provin. Căldura de reacţie va atîrna deci de starea de agregare a corpurilor care iau parte la reacţia chimică.

La formarea SPb din S+Pb, toate corpurile sînt în stare solidă. Din contra, acidul iodhidric îl putem avea

1. ori din H_2 şi I_2 în stare de gazuri şi atunci scriem

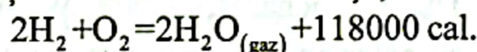


$$H_2+I_{2(gaz)}=2HI_{(gaz)}+Q \text{ cal.}$$

combinarea e exotermică, ori

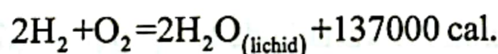
2. din $H_{2(gaz)}+I_{2(solid)}=2HI-2\times6000$ cal.

În cazul din urmă, reacţia e endotermică. Tot aşa,



$$2H_2+O_2=2H_2O_{(gaz)}+118000 \text{ cal.}$$

pe cînd

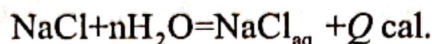


$$2H_2+O_2=2H_2O_{(lichid)}+137000 \text{ cal.}$$

Diferenţa de 19000 cal. este căldura de evaporare a două mol. gr. (36 gr.) apă. S'au propus diferite prescurtări pentru notarea stării de agregare a corpurilor. Pfaundler propune să se întrebuinţeze o linie pusă deasupra simbolului cînd corpul e gazos, cum ar fi $\overline{H_2O}$ pentru vapori de apă, sau dedesubtul corpului, cînd e solid; $\underline{H_2O}$ însamnă ghiaţă. Semnele se pun numai cînd e vorba de corpuri care iau parte la reacţie sub diferite stări de agregare. De exemplu, e de prisos să scriem $\overline{H_2}$ ori $\overline{O_2}$ la temperatură ordinară, căci se ştie că aceste corpuri în aceste condiţii sînt gazuri.

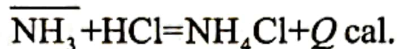
Dizolvarea unei substanţe este şi ea însoţită de schimb de căldură cu exteriorul. Aceasta e căldura de dizolvare. Valoarea ei atîrnă de multe ori de cantitatea de dizolvant. Cînd soluţia e foarte diluată, se constată că, adăugînd o nouă cantitate de dizolvant, nu mai are loc nici un schimb de căldură cu

exteriorul. Căldura de dizolvare e aceea care se produce la formarea unei soluţii foarte diluate. Dizolvarea se arată prin formula



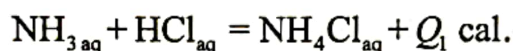
$$NaCl + nH_2O = NaCl_{aq} + Q \text{ cal.}$$

$NaCl_{aq}$ însamnă soluţia foarte diluată, formată cu un număr mare n de molecule de apă. Cele de mai sus arată că alta e căldura de reacţie a substanţelor luate în stare de gaz şi alta cînd le avem în soluţii. Pentru a ţine samă de toate convenţiile, va trebui deci să indicăm reacţia următoare, din punct de vedere termochimic, astfel:



$$\overline{NH_3} + HCl = \underline{NH_4Cl} + Q \text{ cal.}$$

sau



$$NH_{3\,aq} + HCl_{aq} = NH_4Cl_{aq} + Q_1 \text{ cal.}$$

Observaţii relative la metodele experimentale întrebuinţate în determinări calorimetrice[1]

Un număr mare de experimentatori au făcut asemenea determinări; cităm cîteva nume: Hess, Thomson, Berthelot, Favre şi Silberman, Stohmann, de Forcrand, Luginin, Th. W. Richards, Wrede, W. A. Roth etc. Din cauza schimbului de căldură cu exteriorul, temperatura finală a calorimetrului este totdeauna mai mică decît cea adevărată. Rumford credea că evită erorile, determinînd întîi aproximativ variaţia de temperatură ΔT ; ia apoi temperatura iniţială a calorimetrului cu $\Delta T/2$ grade mai jos decît a mediului înconjurător. În aceste condiţiuni, Rumford crede că se cîştigă de la un mediu înconjurător tot atîta căldură în faza I a experienţei (cîtă vreme temperatura e mai joasă decît a mediului), cît se cedează acestui mediu în faza a II-a (cînd temperatura e mai mare decît a mediului).

Pfaundler şi Regnault fixază temperatura finală a calorimetrului observînd mersul temperaturelor cu timpul, multă vreme după ce reacţiunea a avut loc. Ei calculează din aceste observaţiuni corecţiunile ce trebue aduse temperaturii finale cetite[2].

Richards a arătat că amîndouă metodele amintite mai sus prezintă încă

---

[1] Detalii şi literatură în Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 674 şi următoarele (1921). De asemenea, în toate cărţile de fizică, Jamin şi Bouty, Chappius şi Berget, Müller-Pouillet etc.

[2] Detalii în Müler-Pouillet, *Wärmelehre*, pag. 171 şi următoarele.

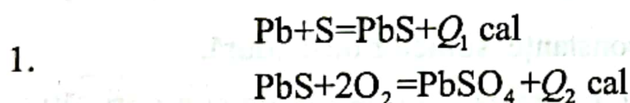
cauze de erori. El reduce cît mai mult schimbul de căldură cu exteriorul, luînd oarecari măsuri de ordin practic. În primul loc utilizază vase Dewar; în al doilea loc, realizază un calorimetru în care mediul înconjurător suferă exact aceleaşi variaţiuni de temperatură ca şi calorimetrul. E principiul inelului de gardă, pus în practică de Sir W. Thomson la electrometrul său, cît şi de Berget în experienţele pentru determinarea coeficientului de conductibilitate pentru căldură. Cu modul acesta, Richards obţine numere extrem de concordante.

Vom trece acum la expunerea rezultatelor acestor determinări.

Rezultate

I. Legea constanţei sumei căldurilor sau legea lui Hess (1840)

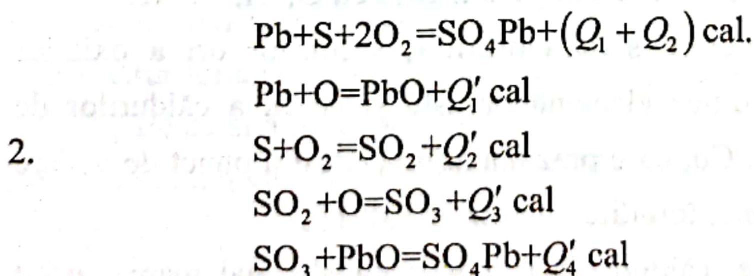
După legea I a termodinamicei, variaţia energiei interne U, cînd un sistem trece dintr'o stare A în alta B, este independentă de drumul urmat şi atîrnă numai de starea iniţială şi finală. De fapt, Hess a putut formula încă din 1840, adică înainte de formularea legei I de către J. R. Mayer (1842), legea următoare: "Căldura de formare a unei combinaţiuni din elemente este aceeaşi, ori pe ce cale am uni noi elementele". Aşa de exemplu, producerea SO_4Pb o putem face pe următoarele căi:



1. $Pb + S = PbS + Q_1$ cal

$PbS + 2O_2 = PbSO_4 + Q_2$ cal

ceea ce dă în total pentru formarea SO_4Pb un număr de $(Q_1 + Q_2)$ cal.



$Pb + S + 2O_2 = SO_4Pb + (Q_1 + Q_2)$ cal.

$Pb + O = PbO + Q_1'$ cal

2. $S + O_2 = SO_2 + Q_2'$ cal

$SO_2 + O = SO_3 + Q_3'$ cal

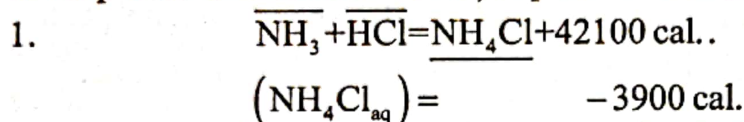
$SO_3 + PbO = SO_4Pb + Q_4'$ cal

Se constată experimental că cele două sume sînt egale

$$Q_1 + Q_2 = Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4'$$

adică suma cantităţilor de căldură este constantă. De aici numele, ”legea constanţei sumelor de căldură”.

Tot aşa, pornind de la amoniac şi acid clorhidric în stare de gazuri, avem pentru formarea unei soluţii apoase de NH_4Cl următoarele căi:



1. $\overline{NH_3}+\overline{HCl}=\underline{NH_4Cl}+42100$ cal..

$$\left(NH_4Cl_{aq}\right) = \quad -3900 \text{ cal.}$$

ceea ce dă

$$\left(\overline{NH_3}+\overline{HCl}+aq\right)=38200 \text{ cal.}$$

$$\left(NH_{3\,aq}\right)=8400 \text{ cal.}$$

$$\left(HCl_{aq}\right)=17300 \text{ cal.}$$

$$\left(NH_{3\,aq}+HCl_{aq}\right)=12300 \text{ cal.}$$

sau în total

$$\left(\overline{NH_3}+\overline{HCl}+aq\right)=38000 \text{ cal.}$$

în deplin acord cu legea lui Hess, a constanţei sumelor de căldură.

II. Se constată o strînsă legătură între căldura de reacţie şi proprietăţile chimice ale elementelor. Se găseşte aşa, că elementele de la capetele liniilor orizontale din sistemul periodic se unesc cu dezvoltare de multă căldură; aşa avem cazul metalelor alcaline ori alcalino-pămîntoase cu O, Cl, Br etc.

Dacă luăm în considerare seria clorurilor, sulfurilor ori a oxizilor metalelor, constatăm că ordinea elementelor este şi aceea a căldurilor de reacţie. Elemente ca Fe, Ni, Co, care prezintă asămănări din punct de vedere chimic, se arată şi termochimic înrudite.

În coloanele verticale, căldura de reacţie e cu atît mai mare, cu cît elementele sînt mai depărtate. Dacă elementele au valenţă variabilă, căldura e mai mare la combinaţiile unde valenţa e mai rîdicată. Aşa la CuCl şi $CuCl_2$, CO şi CO_2, SO_2 şi SO_3, BaO şi BaO_2, ICl şi ICl_3.

Van't Hoff reuşeşte să pună în evidenţă aceste legături dintre proprietăţile chimice şi căldurile de reacţie, utilizînd metoda grafică următoare. Se consideră combinaţiile Na şi Cl cu următoarele elemente: S, O, Cl, I, H şi Na. Aceste din urmă elemente le aşezăm în ordinea căldurei de reacţie, iar ca ordonate luăm valorile acestor călduri. Se obţin aşa curbele din fig. 11.

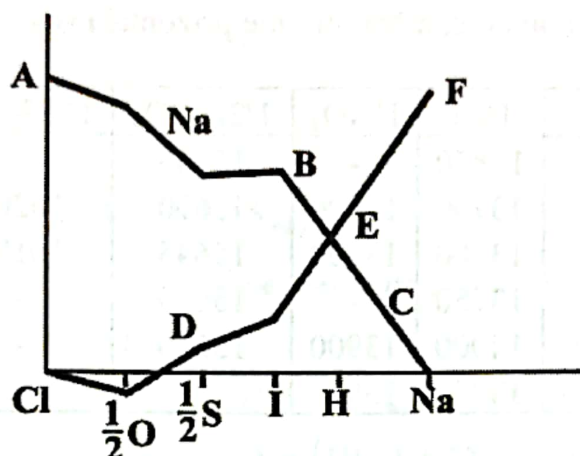


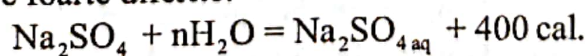
Fig. 11

Linia ABC se raportează la combinaţiile Na cu elementele înşirate pe linia absciselor, iar linia DEF reprezintă combinaţiile Cl cu aceleaşi elemente. Curba a doua e contrară celei dintîi, potrivit caracterului chimic al Cl, opus proprietăţilor Na.

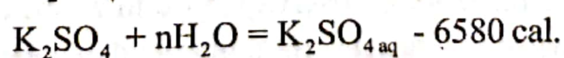
III. Căldurile de dizolvare

Se constată că sărurile anhidre cari pot forma hidraţi dezvoltă căldură cînd se dizolvă în apă, pe cînd cele hidratate se dizolvă cu absorbire de căldură. În acelaşi timp, constatăm că producerea de hidraţi e un fenomen exotermic; din toate aceste constatări scoatem încheerea că la dizolvarea în apă a sărurilor anhidre trebue să aibă loc o hidratare a lor.

Pe de altă parte, se observă că săruri analoge în multe privinţi prezintă călduri de dizolvare foarte diferite:



$$Na_2SO_4 + nH_2O = Na_2SO_{4\,aq} + 400 \text{ cal.}$$



$$K_2SO_4 + nH_2O = K_2SO_{4\,aq} - 6580 \text{ cal.}$$

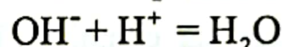
Formarea de LiBr se face cu +11350 cal., pe cînd $NaBr_{aq}$ cu -190 cal.

IV. Călduri de neutralizare (Thomson, Berthelot)

Cînd neutralizăm soluţii diluate de acizi şi baze, căldura dezvoltată este aceeaşi, fie că neutralizăm mai mulţi acizi cu o bază, fie că neutralizăm mai multe baze cu acelaşi acid. Se poate spune că avem a face cu o căldură de neutralizare independentă atît de anion, cît şi de kation. Tabela următoare arată acest lucru. O cifră oarecare arată căldura de neutralizare a unei baze, indicată în coloana I, cu un acid, arătat în linie orizontală sus.

	HCl	HNO_3	$1/2H_2SO_4$	$1/2H_2CO_3$
LiOH	13850	-	15645	-
NaOH	13700	13700	15690	10200
KOH	13700	13800	15645	10100
TlOH	13750	-	15650	-
$1/2Ca(OH)_2$	14000	13900	15570	-
$1/2Ba(OH)_2$	13850	13900	-	-

Pe baza teoriei disociaţiei electrolitice, rezultatul acesta este explicabil, la baza neutralizării fiind acelaşi proces chimic, combinarea ionului de OH cu cel de H pentru a da apă,



$$OH^- + H^+ = H_2O$$

La acizii clorhidric şi azotic, unde în soluţiuni diluate avem o disociere aproape completă, constanţa căldurii de neutralizare, +13700 cal. în mijlociu, este remarcabilă. La acidul sulfuric disociarea nu-i completă; în această stare, soluţiile acestui acid adăugate cu apă dezvoltă căldură; în neutralizare avem odată cu adăugarea soluţiei de apă la acid şi o diluare a acidului, ceea ce ridică valoarea căldurii de neutralizare la circa +15700 cal. La acidul carbonic, disociarea e minimă; cînd la acest acid se face ionizarea, se vede că se absoarbe căldură, ceea ce scoboară căldura de neutralizare la circa +10100 cal.

Legea termoneutralităţii

Amestecînd soluţii de săruri, Hess a găsit că această împrejurare nu dă nici un efect termic, dacă nu se produc precipitări. Această lege numită a termoneutralităţii este un fapt de observaţie şi e în acord cu teoria disociaţiei electrolitice; ionii cari se găseau în soluţie înainte de amestic rămîn şi după ce am făcut amestecul. Din această lege şi din teoria disociaţiei electrolitice, putem scoate o foarte importantă concluzie. În formulele cari vin, A este

anionul şi K cationul; tot aşa A' = anion şi K' = cation. Avem

$$\left(AK_{aq}\right) + \left(A'K'_{aq}\right) = \left(AK, A'K'_{aq}\right) + \text{zero cal.}$$

De asemenea,

$$\left(AK'_{aq}\right) + \left(A'K_{aq}\right) = \left(AK', A'K_{aq}\right) + \text{zero cal.}$$

Atunci diferenţa

$$\left(AK_{aq}\right) - \left(AK'_{aq}\right) = \left(A'K_{aq}\right) - \left(A'K'_{aq}\right)$$

este o expresie constantă şi independentă de anion, căci e aceeaşi oricare ar fi anionul A ori A'. De exemplu,

$$\left(H + Cl + aq\right) = \left(HCl_{aq}\right) + 39320 \text{ cal.}$$

$$\left(H + I + aq\right) = \left(HI_{aq}\right) + 13170 \text{ cal.}$$

Diferenţa de 26150 cal. caracterizază înlocuirea I prin Cl. De aceea,

$$Cl + \left(HI_{aq}\right) = I + \left(HCl_{aq}\right) + 26150 \text{ cal.}$$

Tot aşa,

$$Cl + \left(KI_{aq}\right) = I + \left(KCl_{aq}\right) + 26150 \text{ cal.}$$

Căldura de ardere

De mare interes e cunoaşterea căldurii de formare a combinaţiilor organice. Reacţiile cari dau loc la formarea unor asemenea combinaţii, ştim, se fac foarte încet şi, dacă ţinem samă de condiţiunile particulare în care ele se produc, o determinare directă în calorimetru a căldurilor de formare este imposibilă. De aceea recurgem la o metodă indirectă, determinarea căldurii lor de ardere, cu ajutorul căreia putem apoi calcula căldura de formare. Pentru a înţălege cum putem face acest calcul, considerăm reacţiunea chimică.

$$nA + mB + \ldots = n_1A_1 + m_1B_1 + \ldots \tag{1}$$

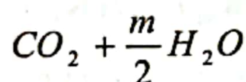
Admitem că trecerea substanţelor A, B,... în A_1, B_1,... se face cu dezvoltare de căldură, $+Q_2$ cal. Pentru a calcula pe Q_2, procedăm în felul

următor: disfacem mai întîi combinaţiile A, B,... în elemente: se absoarbe aşa căldura Q, care este căldura de formare a combinaţiilor A, B,... din elemente; combinăm aşa elementele acestea, că ni dau A_1, B_1,...; se dezvoltă căldura Q_1; atunci, conform legii lui Hess, a constanţei sumelor de căldură, avem evident

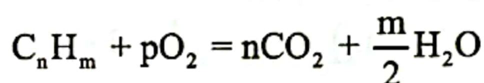
$$Q_2 = Q_1 - Q \tag{2}$$

Relaţiunea aceasta este generală: căldura de reacţie Q_2 este diferenţa dintre căldura de formare Q_1 a corpurilor A_1, B_1,... (cari apar în reacţie) şi căldura de formare Q a corpurilor A, B,... (cari dispar).

Să aplicăm acest rezultat la arderea unei hidrocarburi C_nH_m care prin ardere trece în n



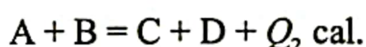
$$CO_2 + \frac{m}{2} H_2O$$



$$C_nH_m + pO_2 = nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O$$

Pentru acest caz, Q_2 (căldura de ardere) apare ca diferenţa căldurii de formare Q_1 a n CO_2 şi m/2 H_2O, călduri cari se cunosc şi Q = căldura de formare a hidrocarburei C_nH_m. Formula (2) permite deci să determinăm pe Q, deoarece cunoaştem pe Q_2 şi Q_1.

Tot cu ajutorul căldurilor de ardere, putem atunci determina căldura de reacţie pentru o transformare chimică oarecare a unor substanţe



$$A + B = C + D + Q_2 \text{ cal.}$$

Arderea substanţelor A şi B dă căldura Q_1; transformarea lui A + B în C + D dă Q_2 cal.; în sfîrşit, arderea corpurilor C şi D dă Q_3 cal. Aplicăm legea lui Hess; avem

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

de unde determinăm pe Q_2. Dacă în compuşii organici avem şi alte elemente, Cl, Br etc., va trebui să ţinem samă şi de acestea.

Aparatul care serveşte la determinarea căldurilor de ardere este bomba calorimetrică. Modelul clasic este acel construit în platină, după indicaţiile lui Berthelot. Mahler a construit bombe, căutînd să reducă la minimum întrebuinţarea platinei. Felul cum e construită bomba calorimetrică se vede în fig. 12. B este corpul bombei, de formă cilindrică.

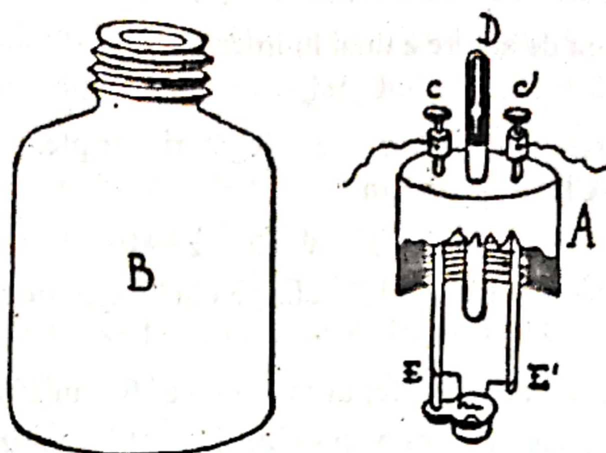


Fig. 12

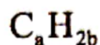
La aceasta se poate înşuruba capacul A prin care trec: a. un tub D cu ventil, prin care poate trece O_2 în bombă, fără să poată eşi îndărăt; b. două fire groase pentru condus curentul electric. Unul din ele, C, poartă o capsulă în care punem substanţa ce urmează a fi arsă; un fir EE' se poate înroşi printr'un curent electric. Operaţia este condusă astfeliu: substanţa cîntărită este pusă în capsulă; se înşurubează capacul, se introduce oxigen sub presiunea trebuitoare, ca. 25 atm, dintr'un tub cu oxigen comprimat. Se închide aparatul, se introduce într'un calorimetru şi printr'un curent electric aprindem substanţa care arde aşa în oxigen. Se măsoară cu ajutorul calorimetrului căldura de ardere. Pentru a afla valoarea în apă a calorimetrului, ardem întîi o substanţă a cărei căldură de ardere e bine cunoscută. Aşa arzînd 1 gr. de zaharoză se dezvoltă 3954 cal. iar cu 1 gr. de acid benzoic avem 6328 cal. (E. Fischer şi Wrede). Ca termometre calorimetrice avem sau termometre Beckmann, sau unul cu rezistenţă. Se mai poate proceda dezvoltînd o cantitate de căldură egală cu cea provenită din ardere, prin trecerea unui curent electric prin fir. Din valoarea intensităţii curentului şi a rezistenţei firului se calculează apoi cantitatea de căldură, iar cu aceasta valoarea în apă a calorimetrului.

Rezultate

Determinările calorimetrice au dat la iveală un bogat material de fapte experimentale, cari au permis să se tragă numeroase alte consecinţe. Thomsen şi-a pus întrebarea dacă nu există relaţiuni între aceste călduri de ardere şi structura chimică. Pentru seria grasă, el arată că o formulă

$$106{,}17a + 52{,}53b + 15{,}465y + 43{,}922z + 0{,}58$$

redă foarte bine căldura de ardere a unei hidrocarburi,



$$C_aH_{2b}$$

care are y legături duble şi z legături triple. Pentru dialil, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, avem

$$a = 6 \quad b = 5 \quad y = 2 \quad z = 0$$

Căldura de ardere calculată este 931,2 cal., pe cînd experimental avem 932,8 cal.

Thomsen a încercat la început să aplice formula de mai sus şi hidrocarburelor aromatice. Pentru vapori de benzol, admiţînd că ar exista numai legături simple, am avea 795,19 cal.; prezenţa a trei legături duble ar ridica valoarea căldurii de ardere la 841,58. Pe cale experimentală, s'a găsit 787,5 număr apropiat de 795,19, ceea ce ar denota că în benzol nu sînt legături duble. Găsindu-se mai tîrziu că în determinări se făcuseră oarecari erori, cari dădeau o valoare prea mare căldurii calculate, Thomsen ţine samă de acest fapt şi, introducînd corecţiunile necesare, arată că valoarea 795,19 se scoboară, apropiindu-se şi mai mult de 787,5. Pe baza acestora, Thomsen conchise că formula lui Kekule trebue respinsă.

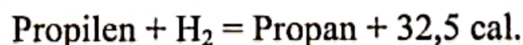
Lucrările lui Berthelot şi Stohmann au adus la iveală un bogat material experimental, din care Thomsen scoase încheerea că „legăturile în benzol au altă valoare, din punct de vedere termochimic, decît în etilen".

Interesante observaţii relative la căldura de formare a substanţelor organice şi constituţie datorim lui Stohmann[1]. După dînsul, la producerea unei legături duble grase se dezvoltă mai puţină căldură decît la formarea a două legături simple.

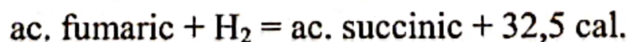
Mai departe, adiţiunea de H_2, după Stohmann, la combinaţiile nesaturate, prezintă o oarecare regularitate din punct de vedere termochimic. Aşa la combinaţiile grase avem



Etilen + H_2 = Etan + 31,9 cal.



Propilen + H_2 = Propan + 32,5 cal.



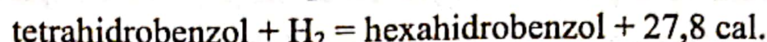
ac. fumaric + H_2 = ac. succinic + 32,5 cal.

Adiţiunea de H_2 la o legătură dublă grasă e un fenomen exotermic, caracterizat prin dezvoltarea a circa 32 cal. În seria aromatică avem

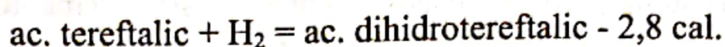
[1] Ferdinand Henrich, *Theorien der organischen Chemie*, pag. 30 (1921).

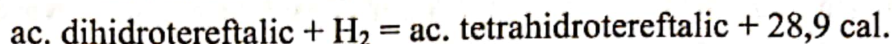

benzol + H_2 = dihidrobenzol + 0,8 cal.

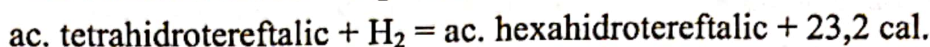

dihidrobenzol + H_2 = tetra hidrobenzol + 25 cal.


tetrahidrobenzol + H_2 = hexahidrobenzol + 27,8 cal.

sau


ac. tereftalic + H_2 = ac. dihidrotereftalic - 2,8 cal.


ac. dihidrotereftalic + H_2 = ac. tetrahidrotereftalic + 28,9 cal.


ac. tetrahidrotereftalic + H_2 = ac. hexahidrotereftalic + 23,2 cal.

Prima adiţiune de H_2 se face, cum se vede, cu efect slab termic, ceea ce ar arăta că la această primă adiţionare se învinge o rezistenţă, la disfacerea primelor valenţe. Odată echilibrul rupt şi rezistenţa învinsă, celelalte adiţiuni de H_2 la combinaţiile dihidro şi tetrahidro dau cîte 23-29 cal., număr apropiat de 32 cal. din seria grasă. Şi aceste constatări sînt în acord cu teoria lui Thiele la benzol.

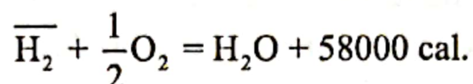
Principiul lucrării mecanice maxime

Am arătat mai înainte că între căldura de reacţie şi caracterul chimic al corpurilor există sigur legătură. Cu cît afinitatea chimică este mai mare, cu atît trebue să se absoarbă mai multă energie la discompunere. Deoarece căldura absorbită la discompunere este egală şi de sămn contrar căldurii de formare din elemente, vom putea spune că avem de-a face cu o căldură de formare cu atît mai mare, cu cît afinitatea chimică este mai mare. De aici putem uşor înţălege enunţul lui Thomsen (1851) şi Berthelot (1861): căldura de formare e o măsură a afinităţii chimice.

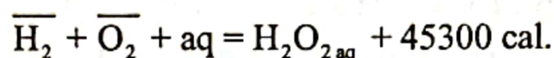
Ca urmare a celor enunţate, Berthelot adaugă: „dintre mai multe reacţiuni posibile fără intervenirea unei energii exterioare, aceea are loc, căreia îi corespunde căldura dezvoltată cea mai mare". Acesta e principiul lucrării mecanice maxime. Enunţurile de mai sus stabilesc un paralelism între căldura de reacţie şi afinitatea chimică şi, dacă repetăm principiul lucrului mecanic maxim, înlocuind cuvîntul de căldură prin acela de afinitate chimică, avem următorul rezultat: „dintre mai multe reacţii posibile, aceea ia naştere, care corespunde afinităţii chimice celei mai mari". Dar acesta e principiul lui Bergmann[1] relativ la formarea compuşilor chimici. Cum vedem, principiul lui Berthelot e o revenire sub altă formă la ideile lui Bergmann; dacă afinitatea

[1] Vezi partea I, *Teoria cinetică*, pag. 20 şi 23.

unui corp A pentru altul B este mai mare decît a lui A pentru C, va lua naştere corpul AB, cînd vom pune la un loc A cu B şi C; mai departe trebue să adăugăm că formarea compusului AB merge de la sine, pînă cînd ori tot A ori tot B este consumat, adică reacţiile între A şi B sînt totale; aceasta caracterizează vederile lui Bergmann. Vom considera acum cîteva exemple numerice

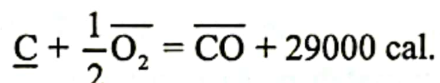


$$\overline{H_2} + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 58000 \text{ cal.}$$

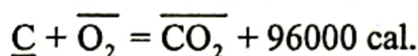


$$\overline{H_2} + \overline{O_2} + aq = H_2O_{2\,aq} + 45300 \text{ cal.}$$

Conform cu principiul lui Berthelot, din H_2 şi O_2 trebue să se formeze apa. Tot aşa



$$\underline{C} + \frac{1}{2}\overline{O_2} = \overline{CO} + 29000 \text{ cal.}$$



$$\underline{C} + \overline{O_2} = \overline{CO_2} + 96000 \text{ cal.}$$

Arderea C va da loc la CO_2. După acest principiu, căldura ar fi o măsură a afinităţii chimice.

Principiul lucrării mecanice maxime, aşa cum a fost enunţat de Berthelot, este contrazis de unele fapte experimentale. Aşa:

1. există reacţii endotermice. Numărul lor e cu atît mai mare, cu cît lucrăm la temperaturi mai înalte.

2. Ca şi ideile lui Bergmann relative la reacţiile totale, principiul acesta nu se împacă cu existenţa echilibrelor chimice. Aceste echilibre sînt de natură dinamică: în caz de echilibru există în acelaşi timp două reacţii chimice egale şi contrare şi un echilibru poate fi atins pe două căi, ceea ce Van't Hoff exprimă prin simbolul



$$A+B \rightleftarrows C+D$$

Dacă reacţia



$$A+B \longrightarrow C+D$$

este exotermică, reacţia contrară



$$C+D \longrightarrow A+B$$

este endotermică şi totuşi ambele pot avea loc în acelaşi timp, cu aceeaşi

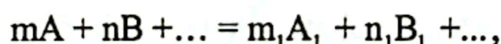
uşurinţă.

Cu aceste observaţii, se vede că principiul lui Berthelot e o regulă practică, care se aplică cu atît mai des, cu cît temperatura este mai joasă. De altminteri, asupra acestei chestiuni vom reveni. În vederile acestui principiu, observaţia lui Stohmann amintită mai înainte, că la producerea unei legături duble se dezvoltă mai puţină căldură decît la formarea a două legături simple între doi atomi de C, trebue interpretată în sensul că afinitatea dintre 2 atomi de C cînd e legătură dublă este mai mică decît suma afinităţilor a două legături simple. Această concluzie este în acord cu teoria lui Thiele, după care cei doi atomi de C nu-şi saturează complet valenţele cînd formează o legătură dublă, ci mai rămîn nesatisfăcute resturi de afinitate sau valenţe parţiale, pe cari Thiele le arată prin linii punctate, C=C.

Tot în vederile principiului lui Berthelot, forma mai puţin stabilă a combinaţiilor izomere are o energie internă mai mare decît forma stabilă, căci la formarea acesteia din urmă se dezvoltă mai multă căldură. De aceea căldura de ardere a unei combinaţii mai labile este mai mare decît a formei stabile. Stohmann a găsit confirmat acest rezultat la polimetilene $(CH_2)_n$, cari sînt cu atît mai labile, cu cît direcţia valenţelor a fost mai tare deviată[1].

Căldura de reacţie şi temperatura

Într'o transformare chimică



$$mA + nB + \ldots = m_1A_1 + n_1B_1 + \ldots,$$

avem pe de o parte sistemul de corpuri A, B,... cari dispar (sistemul I) şi pe de alta sistemul de corpuri rezultate A_1, B_1, ... (sistemul II). Fie $\sum C_1$ suma căldurilor specifice ale corpurilor din sistemul I şi $\sum C_2 =$ suma căldurilor specifice ale corpurilor rezultate A_1, B_1, ...Admitem că la temperatura T trecerea corpurilor A, B, ... în A_1, B_1, ... se face cu absorbţiune de căldură, Q; la $T+dT$, căldura absorbită este $Q+dQ$. Ca să ducem corpurile din starea I la temperatura T în II la temperatura $T+dT$ putem urma două căi:

a. facem reacţia la T; se absoarbe Q şi apoi încălzim corpurile rezultate de la T la $T+dT$, pentru care operaţie e nevoe să mai dăm căldura $dT\sum C_2$. Variaţia

[1] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 374 (1921).

energiei interioare pe această cale este deci

$$U = Q + dT\sum C_2$$

b. Putem întîi încălzi corpurile A, B, ... cu dT; dăm căldura $dT\sum C_1$; apoi facem reacţia la $T+dT$; se absoarbe căldura $Q+dQ$ şi avem

$$U = dT\sum C_1 + Q + dQ$$

Conform legii I, avem

$$Q + dT\sum C_2 = dT\sum C_1 + Q + dQ$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C_2 - \sum C_1 = \sum C$$

Variaţia căldurii de reacţie cu temperatura, dQ/dT, apare deci ca suma algebrică a căldurilor specifice: se iau cu sămnul + (plus) căldurile corpurilor cari apar în urma reacţiei şi cu - (minus) acelea ale celor cari dispar. În relaţia de mai sus

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C \qquad \text{(Kirchhoff)}$$

căldura Q e socotită termodinamic: e pozitivă cînd e căldură absorbită şi negativă cînd e căldură dezvoltată. În termochimie ştim că sămnele sînt contrare, căldura dezvoltată fiind pozitivă. Formula găsită e generală; formulele

$$\frac{dQ}{dT} = C - C_S \qquad \text{de la topire şi}$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_P - C \qquad \text{la evaporare}$$

sînt cazuri particulare ale celei de mai sus.

II

LEGEA A II-A A TERMODINAMICEI

Noţiuni pregătitoare

A. Temperatura şi lucrul mecanic obţinut cu ajutorul gazurilor perfecte

Într'un corp de pompă cu piston avem o moleculă-gr. de gaz perfect, care la temperatura T ocupă volumul V sub presiunea p. Avem

$$pV = RT \tag{1}$$

Lăsăm gazul să se dilate la temperatură constantă T, aşa ca volumul să crească cu o cantitate mică ΔV; lucrarea mecanică exterioară datorită acestei dilatări este $p\Delta V$; ca să execute această lucrare mecanică, gazul a absorbit de la rezervoriul de temperatură T în care am pus corpul de pompă, căldura

$$Q_2 = p\Delta V \tag{2}$$

Scriind această relaţiune, am aplicat legea I. Dacă am pune corpul de pompă într'un rezervoriu de temperatură $T+dT$ şi ne-am îngriji ca gazul să ia temperatura $T+dT$ menţinîndu-şi volumul constant V, atunci la $T+dT$ gazul are volumul V şi presiunea $p+dp$, aşa că

$$(p+dp)V = R(T+dT) \tag{3}$$

Să dilatăm gazul la $T+dT$ tot cu ΔV; el absoarbe de la rezervoriu căldura

$$Q_1 = (p+dp)\Delta V \tag{4}$$

Din (2) şi (4), cu ajutorul relaţiilor (1) şi (3), avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{p+dp}{p} = \frac{T+dT}{T}$$

Să notăm $T + dT = T_1$ şi $T = T_2$; atunci

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

de unde

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{5}$$

Dilatînd gazul tot cu ΔV la cele două temperaturi T_1 şi T_2, căpătăm deci la temperatura $T_1 > T_2$ o lucrare mecanică $Q_1 > Q_2$ şi plusul de lucru mecanic sau $Q_1 - Q_2$ e dat de relaţia (5).

B. Lucrul mecanic şi temperatura: cazul unui ciclu al lui Carnot

Dacă ne raportăm la fig. 1, am văzut că utilizînd reprezentarea grafică a lui Clapeyron

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

reprezintă lucrul mecanic executat spre exterior cînd punctul figurativ descrie arcul MAM'; cu această ocazie, căldura absorbită este $Q_1 = A$ şi lucrul mecanic este dat de aria cuprinsă între curba MAM' şi dreptele MV_1, $M'V_2$ şi V_1V_2. Cînd punctul figurativ merge pe ramura M'BM, se execută din exterior asupra sistemului lucrul mecanic

$$A_2 = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

egal cu aria cuprinsă între curba M'BM, $M'V_2$, MV_1 şi V_1V_2. Acestei lucrări mecanice consumate de sistem îi corespunde căldura degajată $Q_2 = A_2$. Mişcarea pe curba MAM'BM corespunde unei transformări în ciclu închis. Cînd punctul figurativ merge în direcţia MAM'BM, avem căldura absorbită $Q_1 - Q_2$, iar cînd merge în direcţia MBM'AM, avem căldura $Q_1 - Q_2$ dezvoltată. Se mai vede că Q_1 e deosebit de Q_2, căci şi lucrările mecanice făcute pe MAM' (A_1) şi MBM' (A_2) sînt deosebite. Deci căldura Q în genere atîrnă de drumul străbătut de punctul figurativ şi dQ, în genere, nu-i diferenţială exactă.

Printre diversele cicluri închise, de importanţă deosebită e acel cunoscut sub numele de *ciclul lui Carnot*, compus din două linii izoterme AB şi DC şi două adiabatice AD şi BC (fig. 13). Să ne închipuim că *n* mol. gr. de gaz perfect închis într'un corp de pompă prevăzut cu piston suferă transformări după un ciclu Carnot. Plecăm din punctul $A(p_1,V_1,T_1)$ şi dilatăm gazul izoterm pînă ajungem în $B(p_2,V_2,T_1)$. Se absoarbe de la un rezervor de temperatură T_1 căldura Q_1, dată de

$$Q_1 = nRT_1 \log\frac{V_2}{V_1} \tag{1}$$

Entropia gazului perfect pentru o mol. gr, variază de la S_1 (în A) la S_2 (în B) şi variaţia $S_2 - S_1$ o putem calcula din

$$\begin{aligned} S_1 &= C_V \log T_1 + R\log V_1 + C \\ S_2 &= C_V \log T_2 + R\log V_2 + C \end{aligned} \tag{2}$$

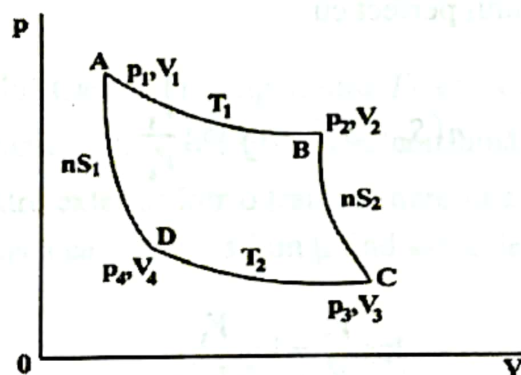


Fig. 13

În această dilatare izotermă a unei mol. gr. de gaz perfect, variaţia de entropie este

$$S_2 - S_1 = R\log\frac{V_2}{V_1} \tag{3}$$

pentru o moleculă gr. şi

$$n(S_2 - S_1) = nR\log\frac{V_2}{V_1} \tag{4}$$

pentru *n* mol. gr.

Dilatăm apoi gazul adiabatic, făcînd ca punctul figurativ să descrie linia BC. În transformările adiabatice, avem $dQ = 0$ şi deci variaţia de entropie

$$\int dS = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

este şi ea zero. Pe linia adiabatică BC se menţine deci aceeaşi valoare a entropiei, anume, în cazul nostru S_2 pentru o moleculă-gr. şi nS_2 pentru gazul întreg. Liniile adiabatice, fiind caracterizate prin valoarea neschimbată a entropiei, se mai numesc şi linii izentropice. Aşa pentru cele n mol. gr. pe linia BC entropia este necontenit nS_2 iar pe DA necontenit nS_1.

De la C la D comprimăm gazul izoterm, după ce l-am pus în rezervoriul de temperatură T_2; această comprimare izotermă dă rezervoriului de temperatură T_2 căldura

$$Q_2 = nRT_2 \log \frac{V_3}{V_4} \tag{5}$$

şi scoboară entropia gazului perfect cu

$$n(S_2 - S_1) = nR \log \frac{V_3}{V_4} \tag{6}$$

Relaţiile (4) şi (6) dau

$$\log \frac{V_2}{V_1} = \log \frac{V_3}{V_4}$$

sau

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \tag{7}$$

pe cînd din (1) şi (5) avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \log \frac{V_2}{V_1}}{T_2 \log \frac{V_3}{V_4}}$$

sau ţinînd samă de (7)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad (8)$$

În sfîrşit, comprimarea adiabatică de pe linia DA readuce gazul la starea A. Ciclul de transformări e închis. Trebue să ţinem samă că calcularea lucrului mecanic în toate aceste transformări s'a făcut aşa ca să avem lucrarea mecanică maximă, adică între presiunea gazului şi presiunea exterioară avem necontenit stări aproape de echilibru. În calculele făcute, condiţiunile sînt deci acelea pe cari le-am numit de reversibilitate. În aceste condiţii vedem că în dilatarea izotermă a gazului la temperatura T_1 s'a absorbit căldura Q_1 de la rezervoriul I de temperatură T_1 şi s'a executat către exterior lucrarea mecanică Q_1; entropia gazului a crescut cu

$$n\left(S_2 - S_1\right)$$

În cazul comprimării izoterme de la C la D, s'a cedat rezervoriului II (de temperatură T_2) căldura Q_2 şi s'a consumat lucrarea mecanică Q_2. În acelaşi timp, entropia gazului a scăzut cu $n\left(S_2 - S_1\right)$. Scoatem de aici încheerile:

1. În ciclul lui Carnot la temperatura T_1 se execută către exterior mai multă lucrare mecanică Q_1, decît Q_2 cît se consumă la T_2; plusul de lucru mecanic cîştigat către exterior într-o transformare în ciclu închis al lui Carnot este $Q_1 - Q_2$ şi această cantitate o aflăm ţinînd samă de (8); avem relaţia

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (9)$$

care dă valoarea $Q_1 - Q_2$.

2. Se mai vede că variaţia de entropie a gazului în aceste transformări în ciclu Carnot este nulă; pe linia AB, această variaţie este

$$n\left(S_2 - S_1\right) = \int \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

şi entropia creşte, iar la T_2, pe linia CD, entropia descreşte cu cantitatea

$$n\left(S_2 - S_1\right) = \int \frac{dQ}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Relaţia (8) arată că aceste variaţii ale entropiei sînt, în valoare absolută, egale:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \tag{10}$$

În termodinamică s'a convenit să se considere ca pozitive căldurile absorbite de un sistem şi negative cele cedate. Ţinînd samă de această convenţie, $Q_1 > 0$, iar $Q_2 < 0$. Atunci (10) trebue scris

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

şi deci

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

arată variaţia nulă de entropie, pentru un gaz perfect care este supus unor transformări în ciclul închis al lui Carnot. După aceste noţiuni introductive, putem trece la dezvoltarea legii a doua a termodinamicei.

Legea a II-a a termodinamicei

În anul 1824, Carnot publică vestitele lui consideraţiuni relative la maşinele cu vapori[1]. El observă că orice maşină termică lucrează cu două rezervoare ori izvoare de căldură: a. căldarea, în care se evaporează lichid la o temperatură rîdicată T_1 şi b. refrigeratorul (răcitorul), unde se cedează, prin condensarea vaporilor, căldură la temperatura mai scăzută T_2. Carnot credea că în căldură avem o substanţă indestructibilă, aşa-numitul caloric. Pentru dînsul, cînd maşina termică funcţionează, lichidul din căldare absoarbe căldura Q_1 la temperatura T_1 şi o cedează (tot Q_1) la refrigerent, la T_2. De atunci a rămas expresiunea că o cantitate de căldură cade de la temperatura T_1 la T_2, căci, pentru a-şi explica de ce maşinele termice dau lucru mecanic, Carnot le asamăna cu motoarele hidraulice. La acestea din urmă, într-adevăr, cînd o masă de lichid cade de la o înălţime I_1 la alta I_2, se execută de gravitaţie lucrarea mecanică

$$A = Mg\left(I_1 - I_2\right)$$

Acesta e maximum de lucru mecanic ce-l putem obţine de la o masă M de lichid şi se vede că A este independent de natura lichidului. Dacă înălţimele I_1

[1] *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à developper cette puissance.*

şi I_2 le măsurăm de la suprafaţa pămîntului, expresiunea

$$E = Mg\, I_1$$

reprezintă totalitatea energiei potenţiale ce o are masa M la înălţimea I_1. Cîtul

$$\frac{A}{E} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{\text{lucrul mecanic maxim}}{\text{energia totală}}$$

poate fi numit coeficient economic sau folosul ce-l avem de la motorul hidraulic. Pentru două motoare hidraulice, care lucrează între aceleaşi înălţimi I_1 şi I_2, se vede că raportul A/E este acelaşi, oricare ar fi lichidul care s'ar scurge.

După Carnot, la maşinele termice cade căldura Q_1 de la temperatura T_1 la T_2 şi aşa se obţine lucrul mecanic A. Putem face să lucreze maşina termică şi în direcţia contrară: executînd lucrul mecanic A, căldura Q_1 absorbită la T_2 e ridicată la T_1. Raportul A/Q_1 este coeficientul economic al maşinei termice. Prin analogie cu motoarele hidraulice, coeficientul economic al tuturor maşinelor cu vapori cari ar lucra între aceleaşi limite de temperatură ar trebui să fie acelaşi. Cu alte cuvinte, raportul A/Q_1 trebue să fie independent de substanţa care lucrează în maşina cu vapori şi atîrnă numai de limitele de temperatură. În urma acestei analogii, Carnot crede că este îndreptăţit să scrie:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

aşa încît coeficientul economic poate fi calculat pe două căi: ori cu raportul A/Q_1, ori cu $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Pentru a verifica aceste concluzii, Carnot calculează coeficientul economic al maşinelor termice cari ar lucra între 0° şi 1° cu aer ori vapori de apă; apoi o maşină cu apă şi alta cu alcool între 78,7° şi 77,7°. Constată că concluzia lui e verificată şi că într-adevăr coeficientul economic era acelaşi pentru maşinele care lucrau între aceleaşi temperaturi şi independent de substanţa din maşina termică; aceasta, natural, în limitele erorilor experimentale. Acest rezultat nu-l mulţumeşte pe deplin şi caută să fixeze concluzia lui şi pe cale de raţionament.

Carnot consideră două maşini termice, lucrînd între aceleaşi limite de temperatură, cu coeficienţii economici

$$\frac{A}{Q_1} \text{ pentru maşina I şi } \frac{A'}{Q_1'} \text{ pentru maşina II}$$

Nu se poate să fie deosebire, zice Carnot, între A/Q_1 şi A'/Q_1', de exemplu nu putem avea

$$\frac{A'}{Q_1'} > \frac{A}{Q_1}$$

Să admitem că această inegalitate ar exista: modificăm una din maşini ca $Q_1' = Q_1$ şi atunci avem $A' > A$. Considerăm sistemul lor: maşina II să ia căldura $Q_1' = Q_1$ la T_1, dînd lucrul mecanic A' şi să cedeze căldura aceasta la rezervoriul T_2; maşina I s'o facem să lucreze în direcţie contrară: ia căldura Q_1 la T_2, şi consumînd lucrarea mecanică A, o cedează rezervoriului T_1; în definitiv, sistemul celor 2 maşini ar permite să căpătăm lucrarea mecanică $A' - A$ gratuit, ceea ce după Carnot e imposibil, deoarece nu poate exista un *perpetuum mobile* de prima specie. Tot aşa nu putem avea

$$\frac{A'}{Q'} < \frac{A}{Q}$$

Rămîne atunci

$$\frac{A'}{Q'} = \frac{A}{Q}$$

Rezultatul la care se ajunge se enunţă astfel: toate maşinele termice cari lucrează între aceleaşi temperaturi au acelaşi coeficient economic. Acest enunţ alcătuieşte principiul lui Carnot sau legea a II-a a termodinamicei.

Deşi Carnot admitea că un *perpetuum mobile*, pe care noi l-am numit de prima specie, nu poate exista, el n'a urmărit această admisiune în toate consecinţele ei şi deci n'a cunoscut legea I: pentru dînsul căldura e caloric indestructibil.

Ideile lui Carnot fură dezvoltate de Clapeyron, care a găsit în 1834, cu ajutorul lor, formula relativă la calcularea căldurii de evaporare[1]. Într-adevăr, evaporînd un lichid la temperatura $T+dT$, obţinem lucrul mecanic

$$(p + dp)(V - v) = A + dA$$

[1] Müller-Pouillet, pag. 706 (1907).

pe cînd la T avem numai

$$p(V-v)=A$$

Comprimarea vaporilor la T consumă deci lucrul mecanic A; în aceste expresiuni, V = volumul unui gr. de vapori saturați, iar v = vol. unui gr. de lichid. Cu o maşină de vapori, alcătuită deci dintr'un corp de pompă cu piston şi care la $T+dT$ ar absorbi căldura L prin evaporare şi ar ceda la T căldură prin condensare, am obține lucrul mecanic exterior

$$dA=dp(V-v)$$

iar coeficientul economic ar fi

$$\frac{dA}{L}=\frac{dp(V-v)}{L}=\frac{dT}{T}$$

ceea ce arată că

$$L=T\frac{dp}{dT}(V-v)$$

În această expresie, care permite calcularea lui L, putem raporta cantitățile L, V şi v fie la 1 gr., fie la o mol. gr.

Formula aceasta, cunoscută sub numele de formula lui Clapeyron-Clausius, este complet verificată de experiență. De exemplu la apă la 100°, pentru 1 gr. avem

$$V=1{,}674 \text{ litr.}; \quad v=0{,}001 \text{ litr.}; \frac{dp}{dT}=0{,}0357 \text{ atm}$$

Atunci

$$L=373\cdot 1{,}673\cdot 0{,}0357=22{,}29 \text{ litr/atm}$$

Am văzut că 1 litr/atm. corespunde la 24,2 cal. Atunci $L=22{,}29\cdot 24{,}2 \text{ cal.}=539{,}2 \text{ cal.}$, pe cînd direct s'a măsurat $L=538{,}7$ cal. În aplicarea formulei se vede că trebue să înmulțim valoarea expresiunii

$$T\frac{dp}{dT}(V-v)$$

cu un factor K, care depinde de unitățile în care exprimăm dp/dT şi $V-v$. În calculul de mai sus, am avut K = 24,2. Formula pentru căldura de evaporare dată de Clapeyron era într-adevăr

$$L = KT\frac{dp}{dT}(V - v)$$

Însămnătatea factorului K fu pusă în lumină numai mai tîrziu de Clausius, după ce s'a descoperit legea I. De aceea, formula de mai sus este cunoscută sub numele de formula lui Clausius-Clapeyron. Pentru temperatura critică, $V = v$ şi deci $L = 0$.

Principiul lui Carnot şi legea I

Am văzut că ideile lui J. R. Mayer (1842) fură dezvoltate de Helmholtz (1847) şi alcătuiră legea I a termodinamicei. După aceste idei, căldura nu mai este nedestructibilă, ea poate proveni din lucru mecanic, cum se stabilise de către Joule şi Hirn prin ingenioasele lor experienţe. Căldura de asemenea se poate transforma în lucru mecanic, ceea ce se întîmplă în maşinele termice. Atunci, tot raţionamentul de analogie al lui Carnot cade şi deci ar trebui să cadă şi toate consecinţele deduse din el, consecinţe ce fuseseră totuşi verificate pe cale experimentală. Prin 1851, Sir W. Thomson (devenit mai tîrziu Lord Kelvin) reia în studiu chestiunea. În primul loc el caută să verifice, prin calcul, dacă într-adevăr toate maşinele termice cari lucrează între aceleaşi temperaturi au şi acelaşi coeficient economic, calculat fie prin formula $\frac{A}{Q}$, fie prin $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Îşi închipue maşini cu vapori de apă, alcool, eter, esenţă de terebentină şi găseşte concluzia lui Carnot relativă la coeficienţii economici dreaptă, deşi raţionamentul de analogie a maşinilor termice cu motoarele hidraulice nu mai putea fi primit. În urma acestora, principiul al II-lea se menţine, dar se zice că este o expresiune a faptelor, că are o bază experimentală şi nu teoretică. În acelaşi timp Sir W. Thomson scoate şi o altă încheere; din relaţia

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

se vede că pentru $T_1 = T_2$ avem $A = 0$. O maşină termică ale cărei puncte ar fi toate la aceeaşi temperatură $T_1 = T_2$, care ar lucra cu alte cuvinte cu un singur izvor de căldură, nu poate să ne dee lucrare mecanică exterioară, căci $A = 0$.

Într-adevăr, ne-am putea închipui că ar fi posibil să se construiască o maşină care ar extrage căldură de la mediul înconjurător şi ar transforma-o în lucru mecanic, după legea I; ar fi de ajuns să punem maşina aceasta în apa de mare, de exemplu, pentru ca ea să ne dee lucru mecanic, din căldura ce ar lua-o de la apa mării. O asemenea maşină ne-ar da cantităţi enorme de lucru mecanic, căci şi căldura din apa de mare este enormă; maşina n'ar contrazice legea I. O asemenea maşină a fost numită de Ostwald un *perpetuum mobile* de specia a II-a[1]. Dacă principiul lui Carnot sau legea a II-a a termodinamicei este adevărat, atunci un *perpetuum mobile* de specia a doua este, după Lord Kelvin, imposibil.

În acest stadiu se găsea chestiunea, cînd Clausius a reluat studiul ei din punct de vedere teoretic, ţinînd samă de legea I. Punctul culminant al ideilor lui Carnot este, cum am văzut, cuprins în enunţarea că „toate maşinele termice, care funcţionează între aceleaşi temperaturi, au acelaşi coeficient economic". Această afirmare a fost verificată pe cale de calcul de către Sir W. Thomson. Clausius o admite ca exactă şi ţine acum samă şi de legea I. După dînsul, în maşinele termice se transformă căldură în lucru mecanic. O asemenea maşină absoarbe de la rezervoriul de temperatură T_1 căldura Q_1 şi cedează rezervoriului de temperatură T_2 căldura Q_2; diferenţa $Q_1 - Q_2$ se transformă în lucru mecanic. Coeficientul economic este atunci

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Îl putem afla, calculîndu-l la o maşină termică cu gaz perfect. Valoarea aşa aflată va fi aceeaşi pentru toate maşinele termice, ori cu ce substanţe ar lucra ele, numai să lucreze între T_1 şi T_2. Dacă gazul perfect urmează însă un ciclu Carnot şi dacă transformările se fac în condiţii de echilibru şi reversibilitate, am văzut că

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

şi deci această formulă concretizază principiul lui Carnot şi-i alcătueşte expresiunea analitică. Se vede aşa din nou că coeficientul economic poate fi calculat sau din A/Q_1 (unde $A = Q_1 - Q_2$) sau din $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, aşa cum afirmase

[1] Sackur, *cartea citată*, pag. 104 (1912).

şi Carnot. Din expunerea de mai sus, se vede că putem ajunge la expresiunea analitică a lui Carnot:

1. dacă plecăm de la legea I a termodinamicei şi
2. dacă putem găsi mijlocul să dovedim că coeficienţii economici ai tuturor maşinilor, cari lucrează între aceleaşi limite de temperatură, sînt egali.

Raţionamentul lui Carnot, dat mai înainte, cade, căci el, bazat pe caloricul indestructibil, admitea că, dacă cantitatea de căldură absorbită de maşină la o temperatură T_1 este Q, cea cedată la altă temperatură, T_2, este tot Q, aşa că n'ar mai rămîne căldură care să se transforme în lucru mecanic, conform legii I. Au trebuit să se caute alte metode de demonstrare. Le vom expune în cele ce urmează, sub numele de

1. postulatul lui Clausius
2. metoda lui Sir W. Thomson şi
3. metoda rezultată din considerarea proceselor reversibile şi nereversibile.

Metoda I: Postulatul lui Clausius

Atît Carnot, cît şi Clausius admit că o maşină termică poate să se mişte uneori într-o direcţie, alteori în direcţie contrară. Aşa o maşină cu gaz perfect

1. poate urma ciclul lui Carnot aşa că, dilatîndu-se gazul la T_1, se absoarbe căldura Q_1 şi prin comprimare la $T_2 < T_1$, să dee căldura Q_2 la T_2; plusul de lucru mecanic obţinut la T_1 faţă de acel consumat la T_2 este $Q_1 - Q_2$; cînd transformările se urmează în această direcţie se cîştigă lucru mecanic exterior, cu absorbirea căldurii Q_1 la T_1 şi cedare de Q_2 la T_2.

2. Maşina ar putea urma şi drumul invers; dilatarea la T_2 ar absorbi Q_2; comprimarea la T_1 ar da căldura Q_1 rezervoriului de temperatură T_1; acum plusul de lucru mecanic este executat din afară de maşină şi avem lucrare mecanică consumată.

Pe cînd în procesul (1) se transportă căldură de la locul cu temperatură mai înaltă la cel cu temperatură joasă şi se cîştigă lucrare mecanică, în procesul (2), din contra, se transportă căldură de la temperatură mai joasă la rezervoriul cu temperatură înaltă, dar cu consumare de lucrare mecanică. Ţinînd samă de faptele de observaţie, cari arată că în mod natural căldura se propagă de la sine de la locuri cu temperatură înaltă spre locuri cu temperatură mai joasă, Clausius admite ca un adevăr fundamental propoziţia care urmează şi care constituie aşa numitul *postulat al lui Clausius*: căldura nu

poate fi transportată de la un loc cu temperatură joasă la un loc cu temperatură înaltă fără consumare de lucrare mecanică exterioară.

Admițînd acest postulat, Clausius arată că se poate demonstra egalitatea coeficienților economici la toate mașinile cari lucrează între aceleași temperaturi. Considerăm într-adevăr două mașini, care lucrează cu izvoarele de căldură de temperaturi T_1 și T_2. Mașina I absoarbe Q_1 la T_1 și dă Q_2 la T_2; coeficientul ei economic este A/Q_1. Mașina II absoarbe Q_1' la T_1 și cedează căldura Q_2' la T_2. Coeficientul ei economic este A'/Q_1'. Admitem că coeficienții economici nu sînt egali și că am avea, de exemplu,

$$\frac{A'}{Q_1'} > \frac{A}{Q_1}$$

Modificăm mașinile așa ca $A = A'$. Atunci

$$\frac{1}{Q_1'} > \frac{1}{Q_1}$$

ceea ce arată că $Q_1' < Q_1$ sau că $Q_1' - Q_1 < 0$. Atunci, deoarece $A = A'$ și ținînd samă că

$$A' = Q_1' - Q_2' \text{ iar } A = Q_1 - Q_2$$

avem

$$Q_1' - Q_2' = Q_1 - Q_2$$

sau

$$Q_2' - Q_2 = Q_1' - Q_1 < 0$$

Mașina II lucrează așa ca să absoarbă Q_1' de la rezervoriul de temperatură T_1 și să cedeze Q_2' la T_2; mașina I din contra, absoarbe Q_2 la T_2 și cedează Q_1 la T_1. Se vede că ambele mașini alcătuiesc un sistem care ia căldura $Q_2 - Q_2'$ de la T_2 și o trece la rezervorul T_1 fără consumare de lucrare mecanică exterioară. Cu ambele mașini am reuși deci să ducem căldura de la temperatură mai joasă la temperatură mai înaltă, fără consumare de lucrare mecanică exterioară. Dar acesta e în contradicție cu postulatul lui Clausius. Rămîne atunci numai concluzia

$$\frac{A'}{Q_1'} = \frac{A}{Q_1}$$

adică egalitatea coeficienţilor economici la maşinile care lucrează între T_1 şi T_2.

Metoda a II-a

Sir W. Thomson admite (1851) că-i imposibil să construim ceea ce Ostwald a numit, mai tîrziu, un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Am arătat mai înainte că sub acest nume se înţălege o maşină care ar lucra cu un singur izvor de căldură. O asemenea maşină ar putea extrage căldură din apa de mare, ori de la oricare alt izvor şi ar transforma-o în lucru mecanic conform cu legea I. Pînă acum nu a putut nimeni să construească o asemenea maşină; generalizînd acest rezultat şi rîdicîndu-l la valoarea unui postulat, întocmai cum s'a făcut pentru *perpetuum mobile* de prima specie, vom enunţa că „un *perpetuum mobile* de specia a II-a e imposibil".

Noi vom adăuga la rîndurile de mai sus şi următoarele considerente: o ghiulea lovind un părete de oţăl se opreşte pe loc; energia ei actuală se transformă în căldură şi cantitatea Q a acesteia poate fi aşa de mare, încît ghiuleaua se înfierbîntă pînă se înroşeşte. Am putea să ne închipuim că ghiuleaua, pierzînd căldura Q, ar căpăta din nou energia actuală şi s'ar pune de la sine în mişcare. În genere, ne-am putea închipui o maşină care să transforme căldură de-a ei şi de-a mediului înconjurător în forţă vie şi maşina să se pue de la sine în mişcare. Dar la aceasta se opune principiul inerţiei. Prin urmare, o urmare a acestui principiu al inerţiei este şi aceea că nu este posibil un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Stabilind acest rezultat, să vedem consecinţele lui. Să considerăm două maşini termice care funcţionează între T_1 şi T_2, cu coeficienţii economici

$$\frac{A}{Q_1} \text{ şi } \frac{A'}{Q_1'}$$

Zic că nu putem avea, de exemplu,

$$\frac{A}{Q_1} < \frac{A'}{Q_1'} \tag{1}$$

Să admitem că această neegalitate ar exista. Modificăm una din maşini aşa ca $Q_1' = Q_1$. Neegalitatea (1) trece în

$$A < A' \tag{2}$$

Conducem o maşină aşa ca să absoarbă la T_2 căldura Q_2 şi cu consumare de lucru mecanic să dee Q_1 la T_1; a doua o facem să lucreze absorbind $Q_1' = Q_1$ la

T_1 şi cedînd Q_2' la T_2. Deoarece $A' = Q_1 - Q_2$ iar $A' = Q_1' - Q_2'$, avem

$$A' - A = Q_1' - Q_2' - (Q_1 - Q_2) = Q_2 - Q_2'$$

Ţinînd samă de (2), avem $A' - A > 0$ şi deci $Q_2 - Q_2' > 0$. Cele două maşini ar alcătui atunci o maşină care ar lua căldura $Q_2 - Q_2'$ de la rezervoriul al doilea şi ar transforma-o în lucru mecanic; maşina unică ar lucra deci cu un singur izvor de căldură şi ar alcătui un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Neegalitatea de la care am plecat nu poate rămîne şi în mod necesar avem deci

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{A'}{Q_1'}$$

adică egalitatea coeficienţilor economici.

Metoda a III-a. Procese reversibile şi nereversibile

Încă din primele pagini, cînd am studiat dilatarea izotermă a unui gaz într'un corp de pompă cu piston (fig. 2), am arătat în ce condiţiuni dilatarea acestui gaz e reversibilă: pistonul trebue să se mişte fără să se frece şi presiunea p a gazului trebue să întreacă presiunea exterioară π cu o cantitate dp infinit de mică; atunci p şi π sînt aproape de echilibru şi pistonul se ridică. Cînd π întrece pe p cu dp, atunci mişcarea pistonului este contrară şi avem în aceste cazuri condiţii de reversibilitate, de întoarcere a direcţiei mişcării. În dilatarea izotermă se absoarbe căldură de la mediul înconjurător, în comprimare se cedează căldura absorbită prin dilatare. Putem generaliza această noţiune.

Un proces e nereversibil, cînd nu găsim nici un mijloc ca să aducem toate corpurile care au participat la el la starea lor de la început. Prin toate corpurile, înţălegem şi pe acelea cari sînt direct supuse schimbării, cît şi pe acelea cari alcătuesc mediul înconjurător. Dacă ni folosim de reprezentarea grafică a lui Clapeyron, putem schimba un corp H aşa ca punctul figurativ să descrie curba în direcţia MAM'BM (fig. 1); ciclul e închis, corpul H îşi reia starea de la început. Dar în aceste transformări, H a putut veni în contact cu corpuri A, B, C,... pe cari le-a putut schimba, luînd de la unele căldură şi cedînd la altele. Cînd putem duce pe H aşa ca punctul figurativ să se mişte în direcţie contrară celei dintîi, MBM'AB şi cînd în acest caz toate corpurile A, B, C,... ş'au reluat stările de la început, atunci în ciclu închis şi H îşi reia starea

de la început cînd punctul figurativ ajunge în M. Am găsit aşa mijlocul de a readuce toate corpurile la starea lor iniţială şi procesele la care supunem pe H sînt reversibile. Avem într-adevăr două procese: unul MAM'BM, direct, şi altul invers, MBM'AM. La procesele nereversibile aşa ceva nu-i cu putinţă, ci starea finală se deosebeşte totdeauna prin ceva de cea de la început, natural, ţinînd samă de toate corpurile cari au participat la schimbare[1].

Exemple de procese reversibile

1. Corpurile sau sistemele de corpuri în echilibru şi pe cari le putem mişca într'o direcţie sau alta, fără ca ele să se frece. Aşa am avea corpurile sprijinite pe axe şi în echilibru, toate procesele izoterme şi adiabatice la gazurile perfecte, cînd între π şi p (fig. 2) avem egalitate. Tot aşa, cazul cînd ar trece căldura de la un corp cu o temperatură la altul cu temperatură egală.
2. Procesele complet periodice. Cazul pendulului simplu sau ideal (mişcări fără frecare).
3. Schimbări de stare cînd mişcările se fac fără frecare. Evaporarea succesivă şi condensarea înceată a vaporilor, într'un corp de pompă cu piston, admiţînd că pistonul se mişcă fără frecare. Dizolvarea unui corp într'o soluţie saturată, după ce am mărit volumul prin adăugarea unei cantităţi foarte mici de dizolvant, sau separarea corpului din soluţia saturată. Procesele reversibile, cum vedem, alcătuesc procese ideale, pe care în natură nu le întîlnim niciodată.

Exemple de procese nereversibile

Avem trei procese de acestea tipice:

1. Producerea de căldură prin frecare

Căldura produsă n'o putem niciodată întrebuinţa toată ca să readucem corpurile la starea de la început. În experienţele lui Joule de exemplu, greutatea care cade învîrteşte axa şi dezvoltă căldură în calorimetru. Procesul acesta de transformare a lucrului mecanic în căldură ar fi reversibil, dacă am avea o maşină care, absorbind căldura produsă în calorimetru, ar transforma-o în lucru mecanic şi ar rîdica greutatea la nivelul de la început. O asemenea maşină ar lucra cu un singur izvor de căldură; ea ar fi maşina lui Thomson, pe

[1] Müller-Pouillet, vol. III, pag. 670-671 (1907).

care Ostwald a numit-o *perpetuum mobile* de specia a II-a. Dar am arătat la metoda a II-a că o asemenea maşină e o imposibilitate; concluzia am scos-o ca o urmare a principiului inerţiei (întîiul principiu fundamental al mecanicei). Atunci transformarea lucrului mecanic în căldură e un proces nereversibil.

2. Dilatarea unui gaz în vid

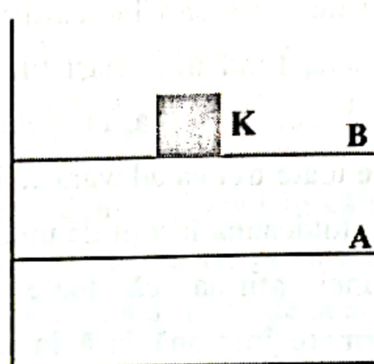


Fig. 14

Ca să readucem gazul la volumul primitiv, ar trebui să dăm în jos pistonul B, cu o greutate K pusă pe acest piston, comprimînd gazul. Această comprimare ar da căldura *Q*, pe care cu un *perpetuum mobile* de specia a II-a ar urma să o transformăm din nou în lucru mecanic, ridicînd greutatea K din nou la B. Deoarece acest *perpetuum mobile* de specia a II-a nu există, şi procesul dilatării gazului în vid este nereversibil.

3. Trecerea de căldură de la un loc A cu temperatura mai înaltă la altul B cu temperatura mai joasă

Acesta este, de asemenea, un fenomen nereversibil. Ca să fie reversibil, ar trebui iarăşi să existe un *perpetuum mobile* de felul al doilea, care luînd căldura *Q* venită la B să o transforme total în lucru mecanic; acesta ar putea consta în aceea că s'ar freca două piese aşezate la locul A; frecarea ar da naştere la căldura *Q*, care ar fi aşa redată locului A. Dar fiindcă un asemenea *perpetuum mobile* de specia a II-a nu există, şi procesul trecerii căldurii de la A (temperatura T_1) la B (temperatura $T_2 < T_1$) este nereversibil. Dar asta însamnă că, deşi în mod natural căldura *Q* trece de la A (T_1) la B ($T_2 < T_1$), trecerea inversă de la B la A este imposibilă şi aşa vedem că postulatul lui Clausius este exact.

În rezumat, vedem că nereversibilitatea celor 3 fenomene tipice este strîns legată de neexistența unui *perpetuum mobile* de specia a II-a; afirmarea că cele 3 procese tipice considerate sînt nereversibile însamnă acelaşi lucru ca şi afirmarea că nu-i posibil să se construească un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Deoarece al treilea proces nereversibil tipic conduce la postulatul lui Clausius, vedem aşa că cele 3 metode, cari demonstrează egalitatea coeficienților economici la maşinile cari lucrează între aceleaşi temperaturi, sînt strîns legate între dînsele, fiind în acelaşi timp ori toate adevărate, ori toate falşe. Detaliile date de metoda a II-a, în special intervenția principiului inerției materiei, le arată pe toate trei ca adevărate. Trebue să observăm că un fenomen natural oarecare e totdeauna însoțit de unul din cele 3 procese tipice nereversibile. Putem atunci afirma că toate procesele naturale sînt nereversibile. Această afirmare însamnă însă în acelaşi timp că nu există *perpetuum mobile* de specia a II-a şi că postulatul lui Clausius este exact.

Cele 3 metode conduc la relațiunea fundamentală a lui Carnot, anume că avem ca valoare a coeficientului economic al unei maşini termice

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Dezvoltările de mai sus ni îndreptățesc să afirmăm că legea a II-a a termodinamicei se poate enunța în următoarele moduri:

a. *Enunțul lui Carnot*: coeficienții economici ai tuturor maşinilor termice cari lucrează între aceleaşi temperaturi sînt egali.

b. *Postulatul lui Clausius*.

c. *Imposibilitatea unui perpetuum mobile de specia a II-a* (*Thomson*).

d. *Toate fenomenele naturale sînt nereversibile* (*Boltzmann, Planck*).

Oricare din afirmările de la literele a, b, c şi d alcătuesc cîte un enunț pentru legea a II-a.

Legea a II-a a termodinamicei şi teoria cinetică

Am văzut că, din primele momente cînd s'a constatat că lucrul mecanic se transformă în căldură, s'au ivit păreri cu privire la natura căldurii: după Rumford, căldura e o formă a mişcării (1798), iar Séguin în 1839 afirmă că

între căldură şi mişcare este „identité de nature”.[1]

Vom dezvolta acum ideile lui Boltzmann cu privire la legătura care există între structura corpusculară a materiei (atomi, molecule) şi legea a II-a a termodinamicei. Considerăm o ghiulea, care se mişcă spre un părete de oţăl, avînd forţa vie $mv^2/2$: Boltzmann a numit mişcarea aceasta a ghiulelei mişcare ordonată; lovind păretele, ghiuleaua se opreşte brusc; forţa vie nu se pierde, căci apare acum o cantitate echivalentă de căldură; căldura însă, după teoria cinetică, însamnă un plus de forţă vie moleculară; mişcarea ordonată s'a transformat, după Boltzmann, total, în mişcarea dezordonată moleculară care alcătueşte căldura. În exemplul acesta, avem un proces de transformare de lucru mecanic în forţă vie ordonată şi apoi în căldură. Procesul acesta ar fi reversibil cînd toată căldura rezultată, de la sine s'ar transforma în mişcare ordonată şi ghiuleaua, răcindu-se, s'ar pune de la sine în mişcare spre locul de unde a venit. Legea inerţiei se opune însă la aşa ceva; de aceea procesul de transformare a lucrului mecanic în căldură este ireversibil. Boltzmann însă, pentru explicarea ireversibilităţii, nu face apel la legea de inerţie, ci precizează cauza ireversibilităţii în modul următor: în mişcarea dezordonată moleculară, cîte molecule se mişcă spre dreapta, tot atîtea se mişcă şi spre stînga; o mişcare ordonată ar fi posibilă numai atunci cînd moleculele, egalîndu-şi repegiunile, s'ar mişca toate pe o singură direcţie la un moment dat. Deoarece în mişcarea dezordonată repegiunea unei molecule este independentă de a alteia, ar urma ca în diferitele mişcări ce le fac moleculele, la un moment dat, să aibă loc întîmplător o potriveală a direcţiilor moleculelor aşa ca corpul întreg să se mişte de la sine pe direcţia comună; numai aşa s'ar putea ca mişcarea dezordonată să se prefacă în ordonată şi ghiuleaua să se mişte de la sine, fără intervenţia unei cauze exterioare. Pentru a arăta că o asemenea potrivire întîmplătoare a direcţiilor de mişcare a moleculelor e imposibilă, Boltzmann dă exemplul următor: considerăm o cutie cu bile de lotto numerotate; bilele sînt în număr mare şi ni le închipuim aşezate în cutie într'un fel anumit, de exemplu în ordinea crescătoare a numerilor, cu numerile în sus şi alcătuind în cutie mai multe pături de bile. Răsturnînd bilele în altă cutie, vom avea alt aranjament. Fiecare răsturnare nouă va da un aranjament.

[1] Grimsehl, *Lehrbuch der Physik*, I, pag. 421-422 (1921).

Probabilitatea ca să obţinem aranjamentul de la început e foarte mică şi e cu atît mai mică, cu cît numărul bilelor e mai mare. Boltzmann a calculat că ar trebui cîteva trilioane de ani, ca prin răsturnare să se poată ajunge odată la aranjamentul de la început[1]. Dar numărul moleculelor unui corp de dimensiunile acelora cu cari operăm noi e foarte mare; îndreptarea lor aşa ca mişcările să se poată face toate la un moment dat în aceeaşi direcţie este foarte puţin probabilă şi deci practic este imposibilă şi transformarea mişcării dezordonate moleculare în mişcare ordonată. Transformarea lucrului mecanic în căldură este deci un proces nereversibil, din cauza structurii moleculare a corpurilor şi tot din cauza aceasta corpurile se supun legii inerţiei. Cu alte cuvinte, putem spune că existenţa legii a II-a a termodinamicei este o dovadă că materia e compusă din atomi şi molecule, este o dovadă a teoriei discontinuităţii materiei (Boltzmann). Putem adăuga că legea inerţiei dovedeşte acelaşi lucru. Ca consecinţă imediată avem imposibilitatea unui *perpetuum mobile* de specia a II-a. La aceste consideraţii adăugăm şi pe acelea ale lui Maxwell.

Pentru noi, oamenii, cari avem de-a face cu corpuri de dimensiuni mari, comparabile cu ale noastre, nereversibilitatea fenomenelor naturale este ceva stabilit. Maxwell consideră însă nişte fiinţe de dimensiuni moleculare, aşa-numiţii demoni. Asemenea fiinţe ar cuprinde cu simţurile lor distanţe mici; pentru dînşii, materia ar fi discontinuă; ei ar vedea moleculele şi atomii mişcîndu-se şi în definitiv ar percepe cu simţurile proprietăţile acestei lumi de molecule şi atomi, pe cari oamenii numai cu multă trudă le-au putut deduce, mulţămită teoriei cinetice. Dar aceşti demoni ar mai face şi următoarele observaţii:

1. Urmărind o moleculă în mişcarea ei, un demon ar vedea că o asemenea moleculă executînd lucru mecanic în contra diferitelor forţe între care şi gravitaţia, s'ar mişca pînă ce toată forţa ei vie s'ar consuma, reducîndu-se la zero. Demonul, căruia îi presupunem cunoaşterea teoriei cinetice, ar trage concluzia că toată căldura moleculei s'a transformat în lucru mecanic; invers, o putere de atracţie, lucrînd asupra moleculei în repaos, i-ar comunica, în urma executării de lucru mecanic, o cantitate de forţă vie: lucrul mecanic efectuat s'ar transforma în căldură şi acest proces ar fi pentru demon un

[1] Müller-Pouillet, pag. 756; Grimsehl, pag. 538.

proces reversibil.
2. Dacă demonul ar urmări în mersul lor două molecule, într'un volum mic abcd, el le-ar vedea cînd în jumătatea I a volumului, cînd în II şi cele mai de multe ori pe una în I şi alta în II (fig. 15).

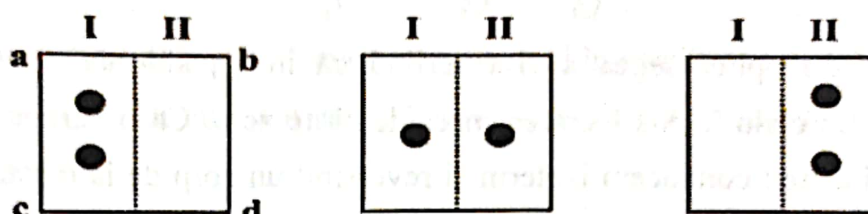


Fig. 15

Pentru dînsul, dilatarea unui gaz în vid ar fi, de asemenea, un proces reversibil.
3. În sfîrşit, demonii ar vedea unele molecule mişcîndu-se mai răpede, altele mai încet, în conformitate cu reprezentarea lui Maxwell, relativă la distribuirea repegiunilor; mişcările s'ar face în toate direcţiile. Să presupunem că demonii, înarmaţi fiecare cu cîte un căpăcel, ar opri în drumul lor moleculele cari vin cu repegiune mică şi ar lăsa să treacă numai acele cu repegiuni mari; după trecere de cîtva timp, s'ar aduna într'o porţiune de spaţiu molecule cu forţă vie mai mare, iar în altă porţiune molecule de forţă vie mai mică; înainte de intrarea în joc a demonilor, în ambele porţiuni ale gazului domnea aceeaşi temperatură; ca rezultat al acestor acţiuni, avem în porţiunea I căldură mai multă, cu temperatură mai ridicată decît într-a doua. Dacă fiecare demon ar fi mişcat căpăcelul numai perpendicular pe direcţia puterilor, lucrările mecanice executate de dînşii în aceste mişcări ar fi fost nule şi ei ar ajunge la concluzia că se poate duce căldura de la loc cu temperatura joasă la loc cu temperatura înaltă fără consumare de lucrare mecanică[1].

Cele 3 fenomene tipice studiate sînt nereversibile, din cauză că lucrurile cu cari operăm noi sînt alcătuite dintr'un număr mare de atomi şi molecule. Considerentele lui Boltzmann formează aşa trecerea de la atomism la termodinamică.

---

[1] Leduc, *Thermodynamique*, pag. 176 (1924).

Metodele obicinuite pentru aplicarea legii a II-a

1. Cazul proceselor izoterme şi reversibile în ciclu închis

Pentru acest caz, $T_1 = T_2$. Formula

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

dă $A = 0$. Se aplică legea a II-a scriind că în transformări izoterme şi reversibile în ciclu închis lucrarea mecanică este zero. Ca o variantă, putem proceda şi astfel: conducem izoterm şi reversibil un corp de la o stare la alta pe două căi; lucrarea mecanică executată este independentă de drum; cele două căi alcătuesc un ciclu închis şi pentru tot ciclul $A_1 + A_2 = 0$, sau $A_1 = -A_2$. Dar pentru calea a doua, schimbînd direcţia, ca să mergem tot de la starea I la II, avem ca valoare a lucrului mecanic tocmai pe $-A_2$. Atunci scriem simplu că lucrările mecanice pe cele două drumuri sînt egale şi făcînd acest lucru am aplicat legea a II-a.

2. Cînd avem procese cari constau în transport de căldură de la T_1 la T_2, lucrarea mecanică exterioară maximă A ce o putem obţine este dată de relaţia lui Carnot

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

aşa că

$$A = Q\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Dacă $T_1 = T_2 + dT = T$, avem

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

adică din căldura absorbită la temperatura mai înaltă T, numai fracţia

$$\frac{T_1 - T_2}{T} \text{ sau } \frac{dT}{T}$$

poate fi transformată *in maximo* în lucru mecanic exterior.

Despre modul de raţionare al lui Nernst se poate vedea[1]. Aceste metode vor fi mai bine pricepute, cînd vom face cîteva aplicaţiuni.

Aplicaţiuni ale legii a II-a a termodinamicei

Topirea

La punctul de topire T, avem corpul solid în echilibru cu cel lichid, căci dacă nu dăm şi nici nu luăm căldură, cantităţile de corp solid şi lichid rămîn neschimbate.

Metoda I

Corpul solid are tensiunea de vapori p' şi cel lichid p; admitem că p' e diferit de p, de exemplu $p' > p$. Vom supune corpul unui ciclu închis de transformări izoterme şi reversibile şi vom scrie că suma algebrică a lucrărilor mecanice maxime este zero. Plecăm de la o moleculă gr. de corp solid şi o sublimăm; obţinem lucrul mecanic $p'(V'-v')$, V' fiind volumul molar al vaporilor şi v' al corpului solid; deoarece v' e mic faţă de V', avem

$$p'(V'-v') = p'V' = RT$$

Dilatarea izotermă a vaporilor de la tensiunea p' la p dă încă lucrul mecanic

$$RT\log\frac{p'}{p}$$

În sfîrşit, punem vaporii în contact cu lichidul de tensiune p şi prin apăsarea unui piston o condensăm la presiunea constantă p; executăm lucrul mecanic $-p(V-v)$, care se reduce la $-pV = -RT$, deoarece v e mic faţă de V. Solidificăm apoi corpul lichid; lucrarea mecanică e neglijabilă. Vom scrie

$$RT + RT\log\frac{p'}{p} - RT = 0$$

ceea ce revine la $\log\frac{p'}{p} = 0$ sau $p' = p$. La punctul de topire, tensiunile de vapori ale corpului solid şi lichid sînt egale şi de aceea avem echilibru între corpul solid şi lichid la această temperatură.

[1] *Theoretische Chemie*, pag. 19 (1921).

Metoda a II-a

Experimental se constată că, sub presiunea π, un corp are punctul de topire T, iar la $\pi + d\pi$, punctul de topire este $T + dT$. Volumul specific al lichidului fie u', al solidului u. Cînd topim un gr. la temperatura T, are loc variaţia de volum u'-u şi se execută contra presiunii π lucrul mecanic $\pi(u'-u)$; dacă îl topim la T+dT, lucrarea mecanică este $(\pi + d\pi)(u'-u)$. Plusul de lucru mecanic este deci

$$d\pi(u'-u) = dA$$

Aplicăm legea a II-a

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

Aici Q este căldura de topire. Se vede uşor că

$$Q = T\frac{d\pi}{dT}(u'-u) \qquad (1)$$

Q fiind căldură absorbită, e pozitivă pentru termodinamică. Dacă $u' > u$, atunci trebue ca şi $\frac{d\pi}{dT} > 0$, adică odată cu creşterea presiunii creşte şi temperatura de topire la substanţele cari se contractă prin topire $(u' > u)$. Dacă din contra $u' < u$, cum e cazul la apă, avem

$$\frac{d\pi}{dT} < 0$$

sau $dT < 0$, pentru $d\pi > 0$; odată cu creşterea lui π, punctul de topire scade. Formula (1) este formula lui James Thomson şi Clausius[1]. Putem uşor calcula cu ajutorul formulei (1) variaţia lui $\frac{d\pi}{dT}$ la apă; avem $Q = 79{,}3$ cal sau $Q = \frac{79{,}3}{24{,}2}$ litr/atm. Apoi $T = 273$, $u = 0{,}001091$ litr iar $u' = 0{,}001$ litr. Atunci

[1] Müller-Pouillet, pag. 722.

$$-\frac{79,3}{24,2}=273\frac{d\pi}{dT}0,000091$$

ceea ce dă pentru $d\pi = 1$ atm

$$dT=-\frac{24,2}{79,3}273\cdot 0,000091=-0,0076°$$

Pentru 100 atm. avem $\Delta T=-0,76°$, pe cînd Sir W. Thomson în 1851 a constatat o scoborîre de 0,75° (pentru 100 atm.) a punctului de topire al apei.

În 1857, Bunsen dovedi că albul de la balenă şi parafina se topesc la temperaturi mai înalte cînd ridicăm presiunea, în deplin acord cu teoria, iar Battelli şi Demerliac găsiră că teoria se verifică la compuşi organici. În special Visser a studiat acidul acetic[1].

Tammann a studiat experimental un mare număr de substanţe, întrebuinţînd presiuni pînă la 5000 atm. La benzol, el a urmărit punctele de topire pînă la circa 3000 atm; a constatat prin determinări calorimetrice independenţa căldurii de topire L de presiune, în intervalul 1 - 1200 atm. Experienţa îi dădea direct $\Delta\pi$ şi ΔT: determina aşa valorile $u'-u$ la fiecare temperatură şi la presiuni cunoscute. Tabela dă π în kgr. pe cm², $u'-u$ în cmc pentru 1 gr.

t °C	π = kgr. pe cm²	$u'-u$	L = căldura de topire
5,43	1	0,1307	29,2
10,12	161	0,1272	30,0
42,06	1455	0,0919	30,6
55,02	2040	0,0770	29,0
60	2620	0,0738	30,6
77	3250	0,0693	31,8

La o presiune anumită, ne putem aştepta să avem $u'-u=0$, adică un nou punct critic, pentru sistemul solid-lichid. În acest caz, la apă la o presiune mare am putea avea $u'-u>0$ ca şi la multe corpuri şi atunci punctul de

[1] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 79 (1921).

topire ar creşte cu presiunea. Aceste prevederi par că sînt confirmate de experienţă. După Tammann[1], care a operat pînă la presiuni de 3500 kgr. pe cmp., am avea 3 feluri de ghiaţă: cea cunoscută de noi e ghiaţa I; Tammann a arătat că la presiuni mari ar mai fi II şi III. Studiul fu reluat în 1912 de Bridgman[2], care a mers pînă la 20500 kgr. pe cmp. Rezultă din aceste studii că ar fi 5 varietăţi de ghiaţă; unele din ele prin presiune se topesc la temperaturi mai înalte, cum e cazul cu ghiaţa III (2115 kgr. şi – 22°), V (3530 kgr. şi -17°) şi VI (6380 kgr. şi + 0,16°); tot aşa II la 2170 kgr. şi -34,7°. Acelaşi lucru ar putea fi observat la fontă. Atunci în interiorul Pămîntului, sîmburele alcătuit din carburi ar putea să fie în stare solidă, cu toată temperatura rîdicată care domneşte acolo, căci presiunea e enormă.

Evaporare

Am arătat formula lui Clapeyron-Clausius chiar la început, după ce am dezvoltat ideile lui Carnot. Departe de punctul critic, v e mic faţă de V în formula

$$L = T\frac{dp}{dT}(V - v)$$

care poate fi transformată în alta, cînd vaporilor le putem aplica equaţia gazurilor perfecte; pentru molecula gr. avem

$$pV = RT$$

şi

$$L = RT^2\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = RT^2\frac{d\log p}{dT}$$

Această formulă permite să urmărim variaţia tensiunii de vapori p în limitele restrînse de temperatură în care L ar putea fi considerat constant.

---

[1] Annalen der Physik (4), pag. 1424 (1900).
[2] Citat în C. Mc Lewis, *Traité de Chimie Physique*, tome II, pag. 239 (1921).

Sublimare

O formulă

$$L = T\frac{dp}{dT}(V - v)$$

se aplică fără rezerve căldurii de sublimare şi deducerea teoretică este aceeaşi ca şi la căldura de evaporare.

Lichide comprimate

Un lichid de volum molecular V sub presiunea exterioară π are tensiunea de vapori p la temperatura T. Se întreabă care e tensiunea de vapori sub presiunea $\pi + \Delta\pi$? Plusul de presiune $\Delta\pi$ îl putem obţine închipuindu-ne că comprimăm peste lichid la presiunea $\Delta\pi$ un gaz insolubil în lichid şi care n'are acţiune asupra vaporilor.

Ca să rezolvăm problema ce ne-am pus-o, vom supune lichidul unei serii de transformări izoterme şi reversibile în ciclu închis. Sub influenţa presiunii $\Delta\pi$, volumul lichidului scade cu ΔV; se consumă aşa lucrarea mecanică $-\Delta\pi\Delta V$; în volumul ΔV de lichid încap Δx molecule gr. Să notăm cu p' tensiunea de vapori a lichidului sub presiunea $\pi + \Delta\pi$. Prin distilare izotermă, ducem cele Δx mol. gr. din lichidul de tensiune p' în lichid de tensiune p; se obţine lucrul mecanic

$$\Delta x RT \log\frac{p'}{p}$$

În urma acestei operaţii lichidul ş'a reluat starea de la început. Scriem că suma lucrărilor mecanice executate în acest ciclu închis de transformări izoterme şi reversibile e zero. Avem

$$-\Delta\pi\Delta V + \Delta x RT \log\frac{p'}{p} = 0 \qquad (1)$$

Dacă o mol. gr. ocupă volumul v, cele Δx mol. gr. ocupă volumul $\Delta V = \Delta x v$. Atunci (1) trece în

$$\Delta x RT \log\frac{p'}{p} = \Delta\pi\Delta x v$$

ceea ce duce la relaţia definitivă

$$RT \log \frac{p'}{p} = v\Delta\pi \qquad (2)$$

Membrul al doilea al acestei relaţii e totdeauna pozitiv; atunci avem totdeauna $p' > p$, tensiunea de vapori creşte cînd comprimăm lichidul.

Putem da relaţiei (2) altă formă. Cînd p' e foarte aproape de p, scriem

$$\log \frac{p'}{p} = \log\left(1 + \frac{p'}{p} - 1\right) = \log\left(1 + \frac{p' - p}{p}\right)$$

Dezvoltînd logaritmul în serie şi oprindu-ne la primul termin, căci $\frac{p'-p}{p}$ e foarte mic faţă de 1, avem

$$\log \frac{p'}{p} = \frac{p' - p}{p}$$

şi (2) devine

$$RT \frac{p' - p}{p} = v\Delta\pi \qquad (3)$$

Scriem $p' - p = dp$; atunci (3) devine

$$RT \frac{dp}{p} = v\Delta\pi \qquad (4)$$

Dacă vaporii se supun legilor gazurilor perfecte, avem

$$pV = RT$$

şi din (4)

$$Vdp = v\Delta\pi$$

sau

$$\frac{dp}{\Delta\pi} = \frac{v}{V} = \frac{\sigma}{\rho} \qquad (5)$$

unde σ = densitatea ortobarică a vaporilor, iar ρ = densitatea lichidului. Relaţia

$$\frac{dp}{\Delta\pi}=\frac{\sigma}{\rho} \tag{6}$$

fu obţinută întîi de Gibbs. Fenomenul creşterii tensiunii de vapori cu presiunea fu numită de Ostwald presare (*Pressung*)[1].

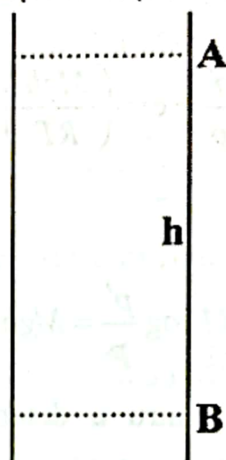


Fig. 16

Fenomenul presării trebue să aibă loc şi într'o coloană verticală de lichid. Problema fu pusă sub această formă de Poynting. La nivelul A, tensiunea de vapori a lichidului este p; fie h = AB înălţimea coloanei, ρ = densitatea lichidului şi g = acceleraţia pămîntească. În B avem tensiunea de vapori p'. Să ne închipuim tubul cu lichid înconjurat de o atmosferă a vaporilor de lichid; să ne mai închipuim păreţii tubului făcuţi dintr'o substanţă prin care vaporii să treacă, dar lichidul nu; să mai admitem că s'a stabilit un echilibru între lichid şi vapori. Atunci la nivelul lui A trebue să domnească pretutindeni presiunea p a vaporilor; căci dacă într'un punct ar fi necontenit o tensiune p_1 diferită de p, echilibrul ar fi stricat, ar avea loc o neîntreruptă distilare izotermă de la locul cu presiune mai mare p_1, la cel cu presiune mai mică p, distilare care ar da necontenit lucrarea mecanică

---

[1] Vezi de asemenea partea I, *Teoria cinetică*, pag. 168 (1921).

$$RT\log\frac{p_1}{p} \tag{7}$$

pentru o moleculă gr. şi ar posibil să avem deci un *perpetuum mobile* de prima specie. Conchidem deci că în toate punctele planului orizontal A avem aceeaşi presiune de vapori p. Ceea ce am spus despre planul A se repetă la oricare plan orizontal; atunci tensiunile de vapori în coloana de lichid sînt aceleaşi ca în coloana de vapori şi pot fi deci redate de formula lui Laplace[1]

$$\frac{p'}{p}=\exp\left(\frac{Mgh}{RT}\right)$$

care prin logaritmare trece în

$$RT\log\frac{p'}{p}=Mgh \tag{8}$$

Vom utiliza formula aceasta pentru a determina valoarea presiunii care comprimă lichidul din planul B. Dacă M este pondul molecular, atunci V = vol. molecular este dat de

$$V=\frac{M}{\rho}$$

şi formula (8) trece în

$$RT\log\frac{p'}{p}=Vgh\rho \tag{9}$$

Comparînd formula (2) a lichidelor comprimate cu (9), vedem că $\Delta\pi=gh\rho$, adică presiunea hidrostatică a coloanei de lichid este aceea care comprimă lichidul. S'ar părea că acest lucru era evident şi că n-ar mai fi fost nevoe de o demonstraţie ca cea de mai sus. Totuşi, Ramsay şi Shields[2] calculează presiunea hidrostatică $\Delta\pi$ cu formula

$$\Delta\pi=gh(\rho-\sigma)$$

[1] Vezi *Teoria cinetică* (P. Bogdan), pag. 100.
[2] Zeitschrift für physikalische Chemie 12, pag. 433 (1883).

unde σ= densitatea ortobarică a vaporilor; se vede că acest mod de a calcula e în contradicţie cu termodinamica[1].

Termodinamica şi capilaritatea

La suprafaţa plană a unui lichid domneşte tensiunea de vapori p. Dacă considerăm o sferă de lichid de rază r şi dacă constanta capilară a lichidului este γ, ştim că membrana superficială exercitează asupra lichidului din interior presiunea pe cmp. $2\gamma/r$. Lichidul din sferă se găseşte astfel comprimat de această presiune

$$\Delta\pi = \frac{2\gamma}{r}$$

Tensiunea de vapori a lichidului sferic va fi deci p', dată de formula

$$RT \log \frac{p'}{p} = V \frac{2\gamma}{r} \qquad (1)$$

Un lichid sub formă de picătură are tensiunea de vapori mai mare decît a lichidului plan. Se mai vede că, dacă avem două picături de raze deosebite, picătura cu rază mai mică are tensiunea de vapori mai mare decît o picătură cu rază mare. Cînd avem în apropiere picături de raze diferite, acelea cu raza mai mică vor distila de la sine, trecînd în picăturile cu rază mare. Se observă acest fenomen cînd avem pe o steclă mai multe picături; aşa în baloane de steclă, la distilări. Toate picăturile cari se găsesc în jurul uneia de rază mai mare dispar, trecînd prin distilare în acea cu raza mare[2].

Sir W. Thomson a arătat cum se poate ajunge la formula (1) pe o cale ceva deosebită. Volumul picăturii lichide fiind

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

masa ei este

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \delta$$

[1] P. Bogdan, Zeitschrift für physikalische Chemie 82, pag. 93 (1913); Annales Scientifiques de l'Université de Iassy, Tome IX (1915).

[2] Vezi şi Müller-Pouillet, *Căldura*, pag. 345 (1907).

unde δ = densitatea lichidului. Dacă γ e constanta capilară, presiunea exercitată de membrana superficială către interior este $2\gamma/r$. Lichidul sferic are tensiunea p', cel plan p. Distilăm izoterm *dm* grame de lichid; *M* fiind pondul molecular, în *dm* grame avem dm/M mol. gr. Distilarea izotermă dă lucrul mecanic

$$\frac{dm}{M}RT\log\frac{p'}{p}$$

Dar odată cu această distilare, forțele capilare execută lucrul mecanic γdS, *dS* fiind variația suprafeței. Din

$$S = 4\pi r^2$$

avem

$$dS = 8\pi r dr$$

Observăm că variația de masă *dm* este

$$dm = 4\pi r^2 \delta dr$$

Cînd ducem *dm* grame în picătură, creștem suprafața cu *dS* și executăm lucrul mecanic $-\gamma dS$; prin distilare izotermă, readucem lucrurile la starea inițială. Procesele fiind izoterme și reversibile, în ciclu închis avem

$$-\gamma dS + \frac{dm}{M}RT\log\frac{p'}{p} = 0$$

ceea ce conduce la

$$8\gamma\pi r dr = \frac{4\pi r^2 dr\delta}{M}RT\log\frac{p'}{p}$$

și în definitiv la

$$RT\log\frac{p'}{p} = V\frac{2\gamma}{r}$$

unde $V = \dfrac{M}{\delta}$.

Cazul lichidelor în tuburi capilare

Ni închipuim că tubul e pus sub un clopot de sticlă şi că sub clopot avem numai vapori de lichid în echilibru cu lichidul. În cazul cînd lichidul nu udă pereții, cum e cazul mercurului, coloana de lichid stă la nivelul b în tubul larg, la a în tubul capilar (fig. 17).

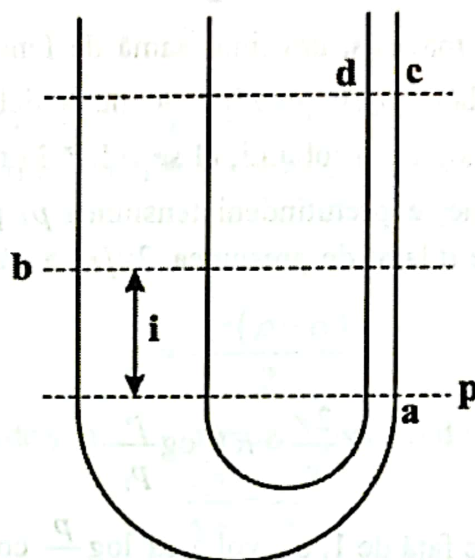


Fig. 17

Am arătat mai înainte că în planul orizontal a domneşte pretutindeni aceeaşi tensiune de vapori, pe care o notăm cu p'; în b avem pretutindeni p. În ramura largă expresiunea

$$\frac{2\gamma}{r}=0$$

căci $r=\infty$; în ramura capilară, presiunea $2\gamma/r$ a împins lichidul în jos, comprimîndu-l, aşa că tensiunea de vapori p' are valoarea dată de

$$V\frac{2\gamma}{r}=RT\log\frac{p'}{p}$$

În ramura largă, la nivelul a, comprimarea care dă tensiunea p' se datoreşte coloanei de lichid, de presiune hidrostatică $i\gamma\delta$; atunci

$$Vig\delta=RT\log\frac{p'}{p}$$

Aceste două relaţii dau

$$ig\delta = \frac{2\gamma}{r}$$

ceea ce de altfel era evident, căci lichidul în ambele ramuri e în echilibru. Se vede că

$$\gamma = \frac{ig\delta r}{2}$$

Aplicînd formulele de mai sus, am ţinut samă de fenomenul descris într'un capitol anterior relativ la comprimarea în coloane de lichid.

Cînd lichidul udă păreţii tubului, el se rîdică în tubul capilar la nivelul c; la acest nivel domneşte pretutindeni tensiunea p_1 pe cînd în b avem p. Lichidul rîdicat în ac e dilatat de presiunea $2\gamma/r$, a cărei direcţie e de jos în sus. Vom scrie

$$V\frac{2\gamma}{r} = RT\log\frac{p}{p_1}$$

Deoarece $\frac{p-p_1}{p_1}$ e mic faţă de 1, dezvoltarea $\log\frac{p}{p_1}$ conduce la

$$V\frac{2\gamma}{r} = RT\frac{p-p_1}{p_1} \qquad (1)$$

Dacă σ e densitatea ortobarică a vaporilor, $V = \frac{M}{\sigma}$ e volumul molecular al lor; aplicînd formula gazurilor perfecte, avem

$$Vp_1 = RT = p_1\frac{M}{\sigma}$$

Pe de altă parte,

$$p - p_1 = ig\sigma$$

Atunci, deoarece dacă ρ = densitatea lichidului, avem

$$V = \frac{M}{\rho}$$

observăm că (1) trece în

$$\frac{M}{\rho}\frac{2\gamma}{r} = RTig\sigma\frac{M}{RT\sigma}$$

sau

$$\gamma = \frac{igr\rho}{2} \tag{2}$$

adică fie departe, fie aproape de punctul critic, trebue să calculăm constanta capilară cu ajutorul formulei (2) şi nu cum calculează Ramsay şi Shields, cu formula

$$\gamma = \frac{igr(\rho - \sigma)}{2}$$

Rezultatul acesta se vede şi mai răpede dacă plecăm de la formula lui Gibbs

$$\frac{dp}{\Delta\pi} = \frac{\sigma}{\rho}$$

Aici

$$dp = p_1 - p = -ig\sigma$$

iar $\Delta\pi = -\frac{2\gamma}{r}$ este presiunea care dilată lichidul. Avem

$$\frac{-ig\sigma}{\frac{-2\gamma}{r}} = \frac{\sigma}{\rho}$$

ceea ce dă

$$\gamma = \frac{igr\rho}{2}$$

Am arătat cu altă ocazie avantajul acestui mod[1] de a calcula γ. Formula relativă la energia superficială $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ (Eötvös) devine în acest caz lineară, pînă

[1] Zeitschrift für Physikalische Chemie 52, pag. 93; Annales Scientifiques de l'Université de Iassy, Tome X, pag. 41 şi 53 (1916).

la temperatura critică T_K.

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = K(T_K - T)$$

pe cînd Ramsay şi Shields cu modul lor de calcul al lui γ întrebuinţază formula[1]

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = K(T_K - T - 6)$$

Temperaturi absolute

De obiceiu definim variaţia de temperatură printr-o variaţie de volum (termometrele obicinuite cu mercur etc.) sau o variaţie de presiune (termometrul cu aer Joly). În 1848, Sir W. Thomson a arătat că s'ar putea utiliza legea a II-a pentru definiţia temperaturilor. Să admitem că omenirea n'ar cunoaşte termometrele. Simţurile ne spun însă că un corp e mai cald decît altul. Făcînd să lucreze o maşină termică alcătuită dintr'o substanţă oarecare între cele două corpuri, maşina ne-ar da lucru mecanic, absorbind căldura Q_1 de la corpul mai cald şi cedînd Q_2 la corpul răce. Putem exprima Q_1 şi Q_2 fără să avem nevoe de termometre, prin cantităţile de ghiaţă ce le topim cu aceste călduri şi am constata că, cu cît un izvor de căldură e mai cald, cu atît căldura cedată de dînsul maşinei termice e mai mare. Introducînd acum noţiunea şi numirea de temperatură, vom zice, prin definiţie, că temperatura unui rezervoriu e cu atît mai înaltă, cu cît acest rezervoriu cedează mai multă căldură maşinii termice. Mai mult decît atît, vom defini temperaturile Θ_1 şi Θ_2 ale celor două izvoare de căldură prin relaţiunea

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \qquad (1)$$

În acest caz, într-adevăr, avem

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} \qquad (2)$$

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie 12 (1883), pag. 433. Vezi şi H. Vigneron, *Précis de Chimie Physique*, pag. 46 (1924).

Coeficientul economic e acelaşi pentru toate maşinile cari funcţionează între Θ_1 şi Θ_2. Scriind relaţiunea (1) însamnă deci că definim temperaturile cu ajutorul legii a doua a termodinamicei, iar experimental repetăm procedeul de definiţie (experimentală) a potenţialelor a două corpuri prin cantităţile de electricitate pe care ele le trimet unui electroscop. Egalitatea temperaturilor a două izvoare de căldură ar fi indicată de o maşină termică, care lucrînd între acele temperaturi ar da lucrarea mecanică zero. Temperaturile Θ aşa definite se numesc termodinamice. Putem uşor să stabilim o relaţiune între temperaturile Θ şi temperaturile absolute T stabilite cu ajutorul gazurilor perfecte. Am văzut într-adevăr că avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{3}$$

Din (1) şi (3) avem

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{4}$$

Forma funcţiunii cari leagă Θ_1 de Θ_2 este cum vedem din (1) şi (4) aceea a unui raport, aşa cum ne sînt cunoscute şi intervalele muzicale. Din (4) se vede că este de ajuns să fixăm o valoare pentru un Θ, pentru ca toată scala temperaturilor Θ să fie şi ea fixată. Să notăm pentru ghiaţa care se topeşte sub presiunea atmosferică $\Theta_2 = 273$; deoarece şi T_2 este tot 273, avem din (4)

$$\frac{\Theta_1}{273} = \frac{T_1}{273}$$

adică $\Theta_1 = T_1$ şi scala temperaturilor termodinamice Θ se reduce la aceea a temperaturilor absolute T. De aceea se notează temperaturile T în felul acesta: $T°K$, litera K fiind iniţiala cuvîntului Kelvin (Sir W. Thomson deveni mai tîrziu Lord Kelvin).

Mai putem defini însă nişte temperaturi termodinamice Θ şi în alt chip: două diferenţe de temperatură Θ sînt egale cînd coeficienţii economici ai maşinelor termice sînt şi ei egali. Plecăm de la

$$\frac{dQ}{Q} = d\Theta \qquad (5)$$

sau

$$\log \frac{Q_1}{Q_2} = \Theta_1 - \Theta_2$$

Cînd $\Theta_1 - \Theta_2 = 1°$, avem $\frac{Q_1}{Q_2} = e$ şi

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{1}{e} = 0{,}632$$

Fiecare maşină termică care ar lucra între două izvoare a căror diferenţă de temperatură Θ este 1° ar da efectul 0,632. Dezvoltînd legea a II-a, am văzut că

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T} \qquad (6)$$

Relaţiile (5) şi (6) permit să stabilim legătura dintre noile temperaturi Θ şi T, observînd că avem

$$d\Theta = \frac{dT}{T}$$

ceea ce conduce la

$$\Theta = \log T + \text{constantă}.$$

Dacă convenim să luăm $\Theta = \log 273$ la $T = 273$, atunci constanta este zero şi avem uşor

$$\Theta = \log T$$

Cădem aşa peste o scală logaritmică. Importantă pentru noi este scala aceasta prin concluzia ce o tragem cînd facem $T = 0$; atunci $\Theta = -\infty$, adică zero absolut ar fi o temperatură de care ne apropiem asimptotic, dar pe care nu o putem ajunge niciodată. La această concluzie se poate ajunge şi pe altă cale. După legea a II-a, avem

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

O maşină termică care ar lucra între un izvor de temperatura T_1 şi altul $T_2 = 0$, zero absolut, ar da un coeficient economic

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1$$

ceea ce arată că şi $Q_2 = 0$. O asemenea maşină termică ar lua căldura Q_1 de la izvorul de temperatură T_1 şi ar transforma toată această căldură în lucru mecanic, fără să mai cedeze nimic ($Q_2 = 0$) la izvorul cu temperatura zero absolut. Dar această maşină ar lucra atunci numai cu un izvor de căldură şi ar constitui un nou *perpetuum mobile* de specia a II-a. Deoarece însă am stabilit imposibilitatea unei asemenea maşini, constatarea de mai sus însamnă că nu-i posibil să se atingă practic temperatura zero absolut, ceea ce ar putea constitui o formă nouă de exprimare a legii a II-a[1].

Degradarea energiei

Să presupunem că avem la îndămînă aceeaşi cantitate de energie, o dată sub formă potenţială ori cinetică ordonată, altă dată sub formă de căldură. Dacă am voi să ne folosim de această energie, am constata că putem să utilizăm pe cea potenţială ori pe cea actuală (ordonată) în întregime; din căldură însă, nu putem transforma în lucru mecanic decît cel mult fracţiunea

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1}$$

Acest fapt se exprimă în cuvinte zicînd: sub formă de căldură, energia e de calitate inferioară. Deoarece fracţia (1) e cu atît mai mare cu cît T_1 e mai mare, se vede că şi căldura e de o calitate cu atît mai bună, cu cît o luăm la temperaturi mai înalte.

În natură, în procesele nereversibile, se transformă un lucru mecanic în căldură, sau trece căldură de la loc cu temperatură mai înaltă la loc cu temperatură mai joasă, adică totdeauna energia de calitate mai bună trece în energie de calitate inferioară. Se exprimă în cuvinte această constatare, zicînd:

---

[1] Leduc, *Thermodynamique*, pag. 40 şi 175-177 (1924); H. Vigneron, *citat*, pag. 206 şi 391 (1924); Sackur, *citat*, pag. 118.

energia suferă o degradare. Deoarece în transformarea de lucru mecanic în căldură forţa vie se împarte la molecule, această transformare de mişcare ordonată în mişcare dezordonată a mai fost numită disipare (rîsipire, împrăştiere - W. Thomson[1]).

Clausius ţinînd samă de tendinţa aceasta a degradării energiei în fenomenele naturale, a conchis că universul tinde spre un echilibru termic, spre o stare de egalare a temperaturilor. Această stare ar fi moartea universului, căci nu s'ar mai putea produce atunci lucru mecanic. Ar mai putea interveni un fapt nou, care să distrugă omogenitatea de temperatură şi să facă să înceapă o viaţă nouă? Arrhenius crede că în păturile superioare ale unei nebuloase cosmice poate trece căldura de la loc cu temperatură joasă la unul cu temperatură mai ridicată[2].

În legătură cu această chestiune se pun numeroase altele[3]. Din acest punct de vedere putem caracteriza în felul următor starea actuală a cunoştinţelor noastre:

1. în jurul nostru există corpuri cu dimensiuni mari, cărora li se aplică legea a II-a şi deci la acestea observăm o degradare a energiei . Aceste corpuri sînt alcătuite din molecule şi atomi, cărora nu li se aplică legea a II-a; la molecule şi atomi nu se poate ajunge la omogenitate de forţe vii, căci după Maxwell, repegiunile sînt diferite şi repartizate după legea care poartă numele acestui învăţat; aceasta se întîmplă numai cîtă vreme temperaturile sînt mai mari de zero absolut şi am văzut că zero absolut nu poate fi atins. Imposibilitatea de a atinge zero absolut se deduce din faptul că nu putem avea un *perpetuum mobile* de specia a II-a; dacă această temperatură ar fi atinsă, energia de translaţie ar fi nulă, adică ar dispărea energia ce o avem sub formele actualmente cunoscute şi ar rezulta energie sub formă încă necunoscută nouă. Omogenitatea dată de echilibrul termic al corpurilor de

---

[1] Chwolson, Tome III, fascic. II, pag. 500 (1910), traducere franceză.

[2] Chwolson, *tom citat*, pag. 503; Arrhenius, *Das Werden der Welten*; Müller-Pouillet, *Căldura*, pag. 756 (1902).

[3] Bernard Brunhes, *La dégradation de l'énergie*, Bibliothèque de philosophie scientifique (1908); Chwolson, Tom II, fasc. II, pag. 502-503; H. Poincaré, *Hypothèses cosmogoniques*, pag. 253 (1913).

dimensiuni mari ar fi numai aparentă, căci în fond la molecule şi atomi ar fi diversitate, la molecule şi atomi neexistînd o degradare de energie. Dar ştim acum că şi atomii sînt de fapt sisteme complicate. Această împrejurare poate va arunca mai tîrziu o nouă lumină asupra problemei amintite aici.

2. Se mai vede că fenomenele cari au loc în natură se fac cu degradare de energie. Această constatare alcătueşte un nou enunţ al legii a II-a şi ne arată că fenomenele naturale au loc numai într'o direcţie, aceea a degradării, în care se pot face schimbări în univers. Această problemă vom trata-o în capitolul care urmează.

III

ENTROPIE

I. Transformări reversibile

1. Cazul gazurilor perfecte

Am arătat într'un capitol anterior că

$$dQ = dU + pdV$$

nu-i totdeauna diferenţială exactă, dar că, la gazurile perfecte,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \quad (1)$$

este o diferenţială exactă. Expresiunea

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

am numit-o entropie[1] şi pentru gazurile perfecte integrarea expresiunii (1) conduce la

$$S = C_V \log T + R \log V + C$$

C fiind constanta de integrare. Am calculat variaţiile lui S pentru un ciclu Carnot.

[1] Entropie = evoluţie

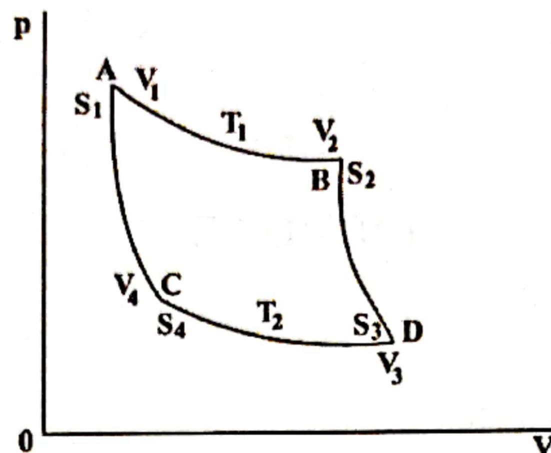


Fig. 18

Izotermele sînt AB(T_1) şi CD(T_2) iar adiabaticele sînt DB şi AC.

Cînd punctul figurativ descrie conturul în direcţia ABDC, avem de observat: pe izoterma AB, gazul se dilată şi se absoarbe căldura Q_1; dacă notăm cu S_1 valoarea lui S pentru punctul A, cu S_2 pentru B, S_3 în D şi S_4 în C, avem ca variaţie a lui S pentru porţiunea de izotermă AB

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} \tag{3}$$

Pe adiabatice, variaţia

$$S_3 - S_2 = \int \frac{dQ}{T} = 0 = S_4 - S_1$$

fiind nulă, avem $S_3 = S_2$ şi $S_4 = S_1$; am amintit că din cauza aceasta liniile adiabatice se mai numesc şi izentropice. Pe izoterma DC, comprimarea cedează căldura Q_2 şi avem

$$S_4 - S_3 = \int \frac{dQ}{T} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Deoarece $S_4 = S_1$ şi $S_3 = S_2$ avem

$$S_4 - S_3 = -\frac{Q_2}{T_2} = S_1 - S_2 \tag{4}$$

Ţinînd samă de (3) şi (4), avem

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ sau } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5)$$

Să convenim ca să considerăm pozitive căldurile primite de un corp şi negative cele cedate de dînsul; atunci în (5) avem $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$; cu convenţia stabilită vom scrie (5) ca sumă algebrică

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (6)$$

ştiind că în calcul va trebui să luăm $Q_1 > 0$ şi $Q_2 < 0$. Dacă liniile izentropice AC şi BD sînt foarte apropiate, cantităţile de căldură Q_1 şi Q_2 sînt mici, le notăm cu dQ_1 şi dQ_2 şi obţinem aşa

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (7)$$

Dacă şi temperaturile T_1 şi T_2 sînt foarte apropiate, ciclul Carnot se numeşte elementar. Unui asemenea ciclu i se aplică relaţia (7).

Voim să insistăm asupra unei proprietăţi a unui ciclu Carnot oarecare, elementar sau nu, proprietate pe care am numit-o reversibilitate. Într-adevăr, cînd punctul figurativ descrie ciclul din fig. 18 în direcţia ABDC, avem de observat: pe izoterma AB se absoarbe de la rezervoriul cu temperatura T_1 căldura Q_1; entropia gazului perfect închis în corpul de pompă creşte de la S_1 la S_2 cu cantitatea

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

Cu aceeaşi cantitate scade entropia rezervoriului, în conformitate cu convenţia stabilită. Pe linia BD entropia rămîne constantă; pe linia DC, gazul cedează căldura Q_2 rezervoriului de temperatură T_2; entropia gazului scade cu

$$S_4 - S_3 = \frac{Q_2}{T_2}$$

iar a rezervoriului T_2 creşte cu Q_2/T_2. Cînd punctul figurativ se mişcă pe CA,

variaţia de entropie e nulă. Pentru tot conturul ciclului Carnot, variaţia de entropie (în ciclu închis) a gazului perfect e nulă, căci conform cu (5), creşterea Q_1/T_1 e compensată de scăderea Q_2/T_2. Din contra, pentru un parcurs al acestui ciclu în direcţia ABDCA, entropia rezervoriului T_1 a scăzut cu Q_1/T_1, cea a celui de temperatură T_2 a crescut cu $\frac{Q_2}{T_2}=\frac{Q_1}{T_1}$; pentru ambele rezervorii luate la un loc, variaţia e nulă, dar luînd pe fiecare separat, constatăm că au suferit schimbări la parcursul în direcţia ABDCA. Dacă facem ca punctul figurativ să meargă de la A în direcţie contrară, ACDBA atunci va scădea entropia lui T_2 cu Q_2/T_2 şi va creşte a lui T_1 cu Q_1/T_1, pe cînd la gazul perfect variaţia va fi nulă. Am găsit deci mijlocul ca să readucem prin mersul pe ACDBA şi rezervoriile la starea iniţială; căci orice schimbare ce ele o suferă în drumul ABDCA e îndreptată de parcursul ACDBA. Se zice că mişcările pe conturul unui ciclu Carnot sînt reversibile.

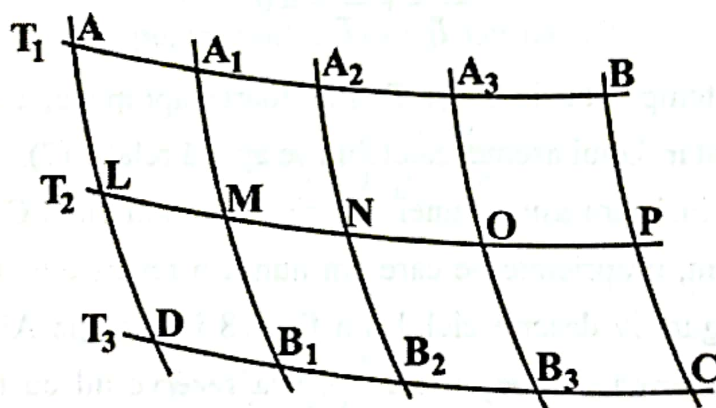


Fig. 19

Să considerăm cazul unui ciclu Carnot în care atît izotermele T_1 şi T_3, cît şi adiabaticele (liniile izentropice) BC, DA sînt depărtate (fig. 19). Prin izoterme T_2 şi prin linii izentropice A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3 intermediare, discompunem ciclul Carnot considerat într'o serie de cicluri elementare, AA_1ML, A_1A_2NM etc. Pe AA_1ML avem

$$\frac{dQ_1}{T_1}+\frac{dQ_2}{T_2}=0 \qquad (8)$$

Pe A_1A_2NM avem

$$\frac{dQ_1'}{T_1}+\frac{dQ_2'}{T_2}=0 \qquad (9)$$

şi aşa mai departe pentru toate ciclurile elementare. Adunînd la un loc (8) cu (9) etc., vom avea

$$\sum\frac{dQ}{T}=\frac{dQ_1}{T_1}+\frac{dQ_2}{T_2}+\frac{dQ_1'}{T_1}+\frac{dQ_2'}{T_2}+\frac{dQ_2}{T_2}+\frac{dQ_3}{T_3}+\cdots=0 \qquad (10)$$

În această sumă, dQ_2/T_2 se raportează la porţiunea LM din LMB_1D, iar dQ_3/T_3 la B_1D. După convenţia stabilită de noi, în această sumă terminul dQ_2/T_2 pentru linia ML din ciclu AA_1ML şi dQ_2/T_2 pentru linia LM din ciclul LMB_1D sînt egale şi de semne contrare, căci admitem că punctul figurativ descrie fiecare ciclu elementar în direcţia în care se mişcă acele dintr'un ceasornic. Expresiunea $\sum\frac{dQ}{T}$ se reduce atunci numai la terminii corespunzători liniilor AA_1, A_1A_2,..., CB_3, B_3B_2,..., adică numai la terminii corespunzători conturului exterior ABCDA, cu adăugirea că terminii pe izentropicele BC şi DA sînt nuli.

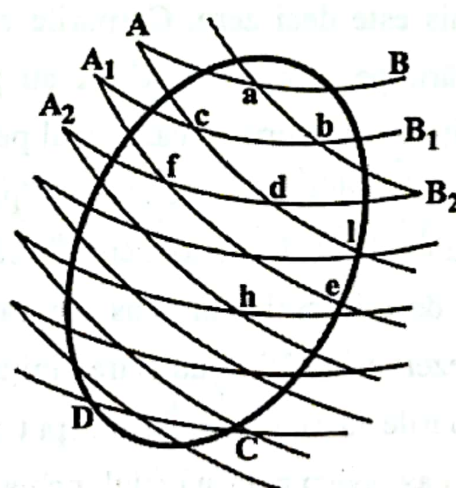


Fig. 20

Cînd considerăm atunci conturul închis ABCD (fig.20), îl putem discompune prin linii izoterme şi adiabatice apropiate într-o serie de cicluri Carnot elementare. Aceste linii izoterme şi adiabatice se tae, dînd naştere la conturul exterior $A_2fA_1cAaB_2dl$... care e un contur dinţat. Pe toate ciclurile elementare

Carnot, am văzut că suma $\sum \frac{dQ}{T} = 0$ se reduce la terminii conturului exterior dinţat. Porţiunile de linii ale acestui contur sînt sau porţiuni de izoterme, sau de adiabatice. Dar schimbările caracterizate prin mişcarea punctului figurativ pe conturul dinţat sînt reversibile, căci acest contur e alcătuit din porţiuni de cicluri Carnot. Dacă apropiem cît voim de tare liniile izoterme şi cele adiabatice, conturul dinţat la limită se va reduce la curba ABCD şi atunci curba reprezintă transformări reversibile. Atunci vedem că pentru un gaz perfect, care suferă schimbări reversibile arătate de mişcarea punctului figurativ pe curba ABCDA avem

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

ceea ce Clausius notează cu

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (11)$$

Variaţia de entropie a unui gaz perfect pentru cazul unei serii de transformări reversibile în ciclu închis este deci zero. Corpurile cu cari gazul a venit în contact în timpul mişcării pe direcţia ABCDA au putut suferi schimbări; aceste corpuri sînt diferitele rezervorii cu cari gazul perfect a venit în contact; în mişcarea ABCDA, la unele din acestea entropia a putut să crească, la altele a putut să scadă, variaţia totală însă este tot zero. Dacă facem schimbările aşa ca punctul figurativ să descrie curba în sens contrar celui dintîi, adică pe ADCBA, atunci toate rezervoriile îşi reiau starea iniţială; avem deci mijlocul de a readuce toate corpurile la starea de la început şi deci schimbările sînt reversibile. Pentru acest caz, avem pentru ciclul închis de transformări

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (12)$$

fie că raportăm expresia numai la gazul perfect, fie la toate corpurile exterioare. Deoarece prin izoterme şi izentropice apropiate putem reduce orice contur ABCDA la porţiuni de linii izoterme ori adiabatice, se vede că un

asemenea contur reprezintă numai transformări reversibile. Transformările nereversibile nu pot fi reprezentate în mod grafic[1].

2. Cazul unui corp oarecare

Am văzut însă că după legea a II-a, coeficientul economic al unei maşini cu vapori este acelaşi oricare ar fi substanţa ce-o întrebuinţăm în maşina termică, dacă limitele de temperatură sînt aceleaşi şi dacă transformările sînt reversibile. Avem deci, oricare ar fi substanţa

$$\frac{dQ_1}{T_1}+\frac{dQ_2}{T_2}=0$$

ceea ce conduce la

$$\int\frac{dQ}{T}=0$$

pentru orice transformări reversibile în ciclul închis, făcute cu un corp; expresiunea e valabilă şi pentru toate corpurile cu cari acesta vine în contact în procesul ciclic.

Generalizare

Dacă ciclul de transformări însă nu-i închis, ci corpul a trecut prin procese reversibile numai de la A la B prin punctul C (fig. 21), atunci avem de considerat integrala

$$\int_{ACB}\frac{dQ}{T}=A_1$$

luată în lungul conturului ACB;

[1] Christiansen, *Theoretische Physik*, pag. 557 (1921).

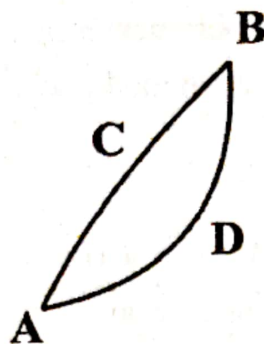


Fig. 21

valoarea ei o notăm cu A_1; să închidem conturul printr-o linie oarecare BDA, pe care avem toate transformări reversibile. Notăm cu A_2 valoarea integralei

$$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = +A_2$$

Pentru ciclul întreg avem

$$\oint \frac{dQ}{T} = A_1 + A_2 = 0$$

ceea ce arată că $A_1 = -A_2$. Dar avem

$$-A_2 = -\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

Atunci se vede că

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T} = L$$

adică pentru transformări reversibile, variația de entropie L e independentă de drum și atîrnă numai de limite. Clausius consideră atunci în general funcțiunea

$$S = \int \frac{dQ}{T}$$

oricare ar fi corpul și o numește entropie. Pentru transformări reversibile avem atunci

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

care este o diferenţială exactă. Expresiunea analitică a legii I era

$$dQ = dU + dA$$

Deoarece A e funcţie de drum (afară de cazul proceselor izoterme şi reversibile), atunci în genere dA nu-i diferenţială exactă; dU e totdeauna diferenţială exactă. Se vede atunci că în genere dQ nu-i diferenţială exactă; din contra, pentru procese reversibile,

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

este totdeauna o diferenţială exactă. Dacă alegem atunci două variabile x şi y şi dacă reuşim să punem dS sub forma

$$dS = A\,dx + B\,dy$$

împrejurarea că dS e diferenţială exactă ne dă dreptul să scriem

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

În acest fel avem o nouă expresiune analitică a legii a II-a, pentru cazul proceselor reversibile. Dacă aceste procese sînt şi izoterme, am văzut că şi A e independent de drum, ceea ce alcătuia o primă metodă de aplicare a legii a II-a.

După definiţia dată de Clausius, entropia S se calculează printr'o integrare

$$S = \int dS + C$$

unde C e constanta de integrare, arbitrară. Dacă cunoaştem valorile lui S pentru punctele $\mathrm{A}(S_A)$ şi $\mathrm{B}(S_B)$, avem

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Se vede de aici că noi putem să calculăm numai variaţiile de entropie. Fixînd în mod convenţional valoarea entropiei într'un punct, toate celelalte valori sînt atunci bine definite.

Entropia unui sistem de corpuri

După modul cum am definit entropia ca o sumă de termeni, vom putea în cazul unui sistem de corpuri A, B, C,... să grupăm în sumă terminii cari se raportează la A, (S_1) apoi în altă grupă cei cari se raportează la B (S_2) etc.; atunci avem evident

$$S = \int \frac{dQ}{T} = S_1 + S_2 + \dots$$

Entropia totală a unui sistem este egală cu suma entropiilor parţiale. În procesele adiabatice, oricare ar fi corpul, avem

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

căci toţi dQ sînt zero. În acest caz, entropia este constantă oricare ar fi corpul şi deci liniilor adiabatice li s'a dat şi numele de linii izentropice. Fixînd convenţional valoarea entropiei pentru un corp la un moment dat, avem atunci pentru orice stare a corpului o valoare determinată a entropiei, după cum pentru acea stare avem valori bine determinate pentru p, V şi T. Deoarece pentru caracterizarea corpului putem alege două variabile, p şi V sau p şi T etc., între aceste variabile poate să fie şi entropia S şi să avem ori p, S ori T, S etc.

În afară de valoarea constantei de integraţie K, la un gaz perfect valoarea entropiei se poate calcula din

$$S = C_V \log T + R \log V + K$$

În această formulă, V se raportează la molecula-gr. şi deci şi S tot la mol. gr. Ţinînd samă de această formulă la un gaz perfect, putem uşor calcula variaţiile de entropie. Aşa pentru un proces izoterm, de exemplu dilatare izotermă, avem

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T} = R \log \frac{V_2}{V_1}$$

ceea ce conduce la formula cunoscută

$$Q_1 = RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

La un proces adiabatic, avem $S =$ constant şi deci

$$C_V \log T + R \log V = \text{ constantă.}$$

Pentru două stări (T_1,V_1) şi (T_2,V_2) avem deci

$$C_V \log T_1 + R \log V_1 = C_V \log T_2 + R \log V_2$$

Deoarece $R = C_P - C_V$, avem

$$\log T_1 + \frac{C_P - C_V}{C_V} \log V_1 = \log T_2 + \frac{C_P - C_V}{C_V} \log V_2$$

Notînd

$$\frac{C_P}{C_V} = K$$

avem

$$\log T_1 V_1^{K-1} = \log T_2 V_2^{K-1}$$

ceea ce conduce la relaţia bine cunoscută pentru schimbări adiabatice la gazurile perfecte,

$$TV^{K-1} = \text{ constantă.}$$

II. Transformări nereversibile

Vom considera un corp oarecare H, care suferă transformări în ciclu închis; în cursul acestor schimbări, H a venit în atingere cu alte corpuri $A_1, A_2, \ldots, A_n$, de temperaturi $T_1, T_2, \ldots, T_n$. Cu $A_1, A_2, \ldots, A_n$ am notat toate corpurile cu cari H a venit în atingere. Atunci sistemul de corpuri $H, A_1, A_2, \ldots, A_n$ n'a mai venit în atingere cu nici un alt corp; sistemul de corpuri $H, A_1, A_2, \ldots, A_n$ este deci un sistem izolat. Între corpurile $A_1, A_2, \ldots, A_n$ avem notate şi toate rezervoriile de căldură, de la cari H a luat căldură, sau cărora H le-a cedat căldură. Putem să admitem că toate corpurile $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sînt rezervorii de căldură, ale căror temperaturi le-am notat mai sus.

Să considerăm acum un alt rezervoriu de căldură B, a cărui temperatură Θ să fie superioară tuturor temperaturilor $T_1, T_2, \ldots, T_n$. Între B şi fiecare corp

$A_1, A_2, \ldots, A_n$ să facem să lucreze, prin procese reversibile, *n* maşini termice, a căror acţiune e condusă aşa încît dacă H a luat de la un corp A căldură, maşina termică aduce aceluiaşi A cantitatea de căldură luată de H; invers, dacă H a cedat unui rezervoriu A căldura dQ, maşina termică ia căldura dQ de la acelaşi rezervoriu. La sfîrşit, cînd H ş'a reluat starea iniţială, şi corpurile $A_1, A_2, \ldots, A_n$ au revenit la stările lor iniţiale.

Maşinele termice intermediare între B şi corpurile A mijlocesc schimbul de căldură între rezervoriul B şi corpurile A; uneori ele iau căldură de la B şi cedează căldură unui rezervoriu A, executînd lucrare mecanică exterioară; alteori iau căldură de la un A şi cedează căldură lui B, consumînd lucrare mecanică exterioară. Transformările din maşini fiind reversibile, vom avea pentru o maşină

$$\frac{dQ_1}{\Theta} + \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (1)$$

Cu convenţia stabilită, căldurile dQ_1 şi dQ le putem raporta fie la corpul din maşina termică, fie la rezervoriile $B, A_1, A_2, \ldots, A_n$; relaţia (1) subzistă cum ştim şi într'un caz şi'n celălalt. Pentru a fixa ideile, vom raporta căldurile dQ_1 şi dQ la rezervoare; căldura va fi pozitivă ori de cîte ori e absorbită de rezervoriu şi negativă cînd e cedată de rezervoriu. Scriind relaţiunea (1) de atîtea ori cîte maşini avem şi adunînd, vom avea

$$\sum \frac{dQ_1}{\Theta} + \sum \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (2)$$

Notăm $Q = \sum dQ_1$; atunci (2) devine

$$\frac{Q}{\Theta} + \int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (3)$$

Deoarece pentru un ciclu închis de transformări ale lui H, atît H, cît şi $A_1, A_2, \ldots, A_n$ ş'au reluat stările de la început, avem de examinat atunci numai schimbările ce le-ar fi suferit B. Distingem două cazuri:

1. B n'a suferit nici o schimbare, adică nici n'a primit, nici n'a cedat căldură. Atunci Q este zero; în urma schimbărilor lui H, toate corpurile $H, A_1, A_2, \ldots, A_n, B$ ş'au reluat starea de la început. Am găsit aşa mijlocul ca cu rezervoriul B şi maşinile termice intermediare să readucem pe $A_1, A_2, \ldots, A_n$ şi pe B la starea iniţială, după ce H ş'a reluat şi el starea aceasta. De aceea

procesele la cari a fost supus H au fost reversibile. Pentru acest caz $Q=0$ şi (3) trece în

$$\int\frac{dQ}{T}=0$$

adică regăsim pe această cale relaţiunea caracteristică proceselor reversibile, în ciclu închis, oricare ar fi H.

2. B a rămas schimbat, pe cînd $H, A_1, A_2, \ldots, A_n$ ş'au reluat stările de la început. Asta însamnă că nu putem găsi nici un mijloc de a aduce toate corpurile $H, A_1, A_2, \ldots, A_n, B$ la starea de la început. Schimbările suferite de H sînt atunci nereversibile. Legea a II-a arată însă şi care poate fi schimbarea lui B. Într-adevăr, nu putem admite că B a cedat căldură şi că maşinile termice ar fi executat către exterior lucrare mecanică. Într-adevăr, în acest caz, corpurile $H, A_1, A_2, \ldots, A_n, B$ precum şi maşinile termice ar alcătui un *perpetuum mobile* de specia a II-a, o maşină care ar lucra cu un singur rezervor B, de la care ar lua căldură şi ar da lucrare mecanică. Acest lucru nefiind posibil, urmează că singura schimbare ce s'ar fi putut întîmpla cu B este ca B să primească căldură, sub consumare de lucrare mecanică exterioară. Dar atunci Q este pozitiv şi terminul Q/Θ din (3) reprezintă atunci creşterea de entropie a corpului B şi a întregului sistem, la sfîrşitul transformărilor lui H. Scoatem de aici următoarele încheeri:

a. Într'un sistem izolat, transformările nereversibile sînt însoţite de creştere de entropie.

b. Se vede că legea a II-a a termodinamicei ne indică direcţia în care se poate face o mişcare. Într'un sistem izolat, nu se pot întîmpla schimbări cărora le-ar corespunde o scădere a entropiei. Pentru chimie acest rezultat este de cea mai mare însămnătate, căci el ne pune la îndămînă o metodă cu ajutorul căreia să putem hotărî dacă un proces chimic este posibil sau nu. În special procesele naturale fiind nereversibile, se produc cu creştere de entropie.

3. Punînd relaţia (3) sub forma

$$-\int\frac{dQ}{T}=\frac{Q}{\Theta}>0$$

se vede că avem pentru procese nereversibile ale lui H

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \qquad (4)$$

Toţi dQ din această expresiune se raportează la rezervoriile $A_1,\ldots,A_n$; un dQ e pozitiv cînd reprezintă căldura cedată de maşina termică rezervoriului A; dar pentru ca acest lucru să aibă loc, a trebuit ca A să fi cedat căldura dQ lui H. Atunci vedem că toţi dQ din (4) se raportează la căldurile luate ori cedate de H în decursul transformărilor. Un dQ este pozitiv cînd reprezintă căldură absorbită de H şi negativ în caz contrar. Atunci (4) reprezintă expresiunea analitică a transformărilor nereversibile ale lui H, în ciclu închis. Toate încheerile la cari am ajuns alcătuesc principiul creşterii entropiei.

Reciproc. Să plecăm de la acest principiu, ca de la un adevăr stabilit pe o cale oarecare. Într'un sistem izolat a avut loc un proces însoţit de creştere de entropie. Asta însamnă că măcar la unul din corpuri s'a produs căldură sub consumare de lucru mecanic exterior; asta mai însamnă că în nici un caz nu-i posibil să se ia căldură de la un izvor unic şi să obţinem lucrare mecanică exterioară, căci în acest caz entropia ar scădea. Un *perpetuum mobile* de specia a II-a e deci imposibil. Admiţînd deci ca exact principiul creşterii de entropie, recădem peste legea a II-a.

Concluziile de mai sus se verifică uşor la cele trei procese tipice nereversibile. Aşa, în cazul transformării de lucru mecanic în căldură, rezultă din frecare căldură şi deci entropia creşte. În cazul transportului de căldură dQ de la o temperatură T_1 la alta mai joasă T_2, avem ca variaţie a entropiei

$$-\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = dS$$

Deoarece $T_2 < T_1$, se vede că expresia de mai sus e pozitivă şi entropia creşte. În cazul dilatării unui gaz în vid, temperatura rămînînd constantă, entropia

$$S = C_V \log T + R \log V + K$$

creşte odată cu V.

Formulare analitică

Un corp A ori un sistem de corpuri a fost trecut, printr'un proces nereversibil, de la o stare A la alta B (fig. 22).

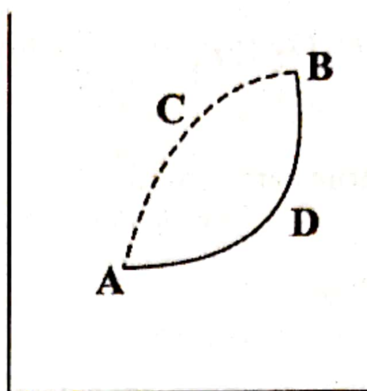


Fig. 22

Deoarece pentru schimbările nereversibile nu putem avea reprezentare grafică, arătăm trecerea aceasta nereversibilă prin linia punctată AB. Ducem corpul de la B la A prin D, cu ajutorul unor schimbări reversibile. Deoarece ciclul închis e alcătuit şi din transformări nereversibile, punctul figurativ se mişcă numai într'o direcţie, ACBDA şi nu dispunem de nici un mijloc ca să readucem toate corpurile la starea de la început. Pentru ciclul întreg avem

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} < 0$$

Să notăm cu S_B şi S_A entropiile în A şi B. Avem

$$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = S_A - S_B$$

şi atunci, relaţia

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0$$

conduce la

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} < S_B - S_A$$

Variaţia de entropie la o transformare nereversibilă este mai mică decît variaţia corespunzătoare transformării reversibile. Atunci pentru o transformare elementară avem

$$\left(\frac{dQ}{T}\right)_{irev.} < dS$$

de unde, pentru transformările nereversibile

$$dQ < TdS$$

pe cînd pentru cele reversibile

$$dQ = TdS$$

Concluziile de mai sus par că conțin în ele o contradicție. Ducînd sistemul din starea A în starea B avem pentru variația entropiei două valori, după cum calea urmată este reversibilă sau nereversibilă. Dacă entropia în starea A este S_A, ajungem aparent în punctul B la două valori ale entropiei: una S_B, obținută pe drumul reversibil ADB și alta S'_B, diferită de S_B, obținută pe calea ACB. Contradicția cade cînd ne gîndim că există numai procese nereversibile și că cele considerate ca reversibile sînt procese ideale.

Cînd între un sistem de corpuri și lumea înconjurătoare nu este schimb de căldură, sistemul se zice izolat. În acest caz numai $dQ = 0$, dar între corpurile sistemului și lumea înconjurătoare putem avea schimb de lucru mecanic; sistemul nostru poate executa lucrare mecanică asupra corpurilor din mediul înconjurător sau poate primi de la acesta lucrare mecanică. Relația generală

$$dQ = dU + dA$$

devine acum

$$dU + dA = 0$$

iar din

$$dQ < TdS$$

avem $dS > 0$ pentru procese nereversibile, pe cînd pentru cele reversibile avem $TdS = 0$ sau $dS = 0$.

Dacă în transformare sistemul de corpuri a executat lucrarea mecanică exterioară dA, avem o scădere corespunzătoare a energiei interioare dU, căci

$$-dU = dA$$

În acest caz $dA > 0$; dacă, din contra, se consumă de către sistem lucrare mecanică exterioară, avem $dA < 0$ și deci dU crește. Un sistem se zice

complet izolat cînd avem atît $dQ = 0$, cît şi $dA = 0$. În acest caz şi $dU = 0$; energia interioară rămîne acum constantă. Relaţia

$$dQ < TdS$$

pentru procesele nereversibile conduce la $dS > 0$, iar pentru cele reversibile la $dS = 0$.

Dezvoltările precedente aruncă o nouă lumină în ce priveşte folosul maşinilor termice. Dacă acestea ar lucra în chip reversibil, coeficientul economic ar putea fi calculat din

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Să ne închipuim că raportăm cantităţile de căldură la corpul din maşina termică, care suferă schimbări nereversibile; atunci

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

De aici avem

$$-\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

sau

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

de unde

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Se vede că, la maşinele termice, coeficientul economic e totdeauna mai mic decît cel calculat din

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Expresiunea aceasta reprezintă maximul valorilor coeficientului economic şi nu poate fi atinsă.

Nereversibilitatea fenomenelor din maşina termică care ar funcţiona cu un gaz perfect se explică prin frecările pistonului şi prin transport de căldură de la izvorul cu temperatura mai mare, T_1, fie prin conductibilitate, fie prin radiare, spre gazul perfect, mediul înconjurător şi spre al doilea izvor de temperatură T_2. Alte cauze mai sînt:

a. Neegalitatea între presiunea gazului, p, şi acea exterioară, π; aceasta din urmă este mai mică decît p, nu cu un infinit de mic dp, ci cu o cantitate finită. De aceea, cînd maşina lucrează, ea absoarbe căldura Q_1' la temperatura T_1, corespunzătoare lucrului mecanic $\pi\Delta V = Q_1'$, care e mai mic decît

$$Q_1 = p\Delta V$$

Atunci în expresiunea

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \qquad (1)$$

intervine Q_1' în loc de Q_1; tot aşa în cazul comprimării gazului la T_2, avem $p > \pi$ şi deci $Q_2' > Q_2$. De aceea (1) devine negativ.

b. Între temperaturele celor două izvoare şi cea a gazului nu avem diferenţe infinit de mici, ci diferenţe finite. Din această cauză, căldura de la izvorul cu temperatura T_1 trece prin conductibilitate la gaz şi măreşte temperatura acestuia, aşa că terminul întîi, Q_1/T_1 scade; din contra, faţă de izvorul răce, căldura care trece de la gaz la rezervor face să scadă T_2 a gazului şi deci să crească Q_2/T_2. Deci şi această împrejurare face relaţia (1) negativă.

Aplicaţii ale legii a II-a cu ajutorul noţiunii de entropie

1. Metoda Lippmann. Căldura de evaporare

Considerăm 1 gr. de lichid; fracţia x o avem în stare de vapori, $1-x$ în stare lichidă. Dăm sistemului de lichid şi vapori căldura dQ; temperatura sistemului se rîdică cu dT, iar cantitatea dx de lichid se evaporează. Ca variabile avem x şi T. Scriem

$$dQ = m(1-x)dT + m'xdT + Ldx \qquad (1)$$

notînd m = căldura specifică a lichidului, m' = căldura specifică a vaporilor saturaţi şi L, căldura de evaporare. Avem

$$dU = dQ - dA = dQ - pdV \tag{2}$$

şi

$$V = (1-x)u + xu' \tag{3}$$

notînd cu u = volumul specific al lichidului şi u' = volumul specific al vaporilor saturaţi. Însă

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T}dT + \frac{\partial V}{\partial x}dx \tag{4}$$

În această expresie,

$$\frac{\partial V}{\partial T} = (1-x)\frac{\partial u}{\partial T} + x\frac{\partial u'}{\partial T}; \ \frac{\partial V}{\partial x} = u' - u \tag{5}$$

Atunci

$$pdV = p\left[(1-x)\frac{\partial u}{\partial T} + x\frac{\partial u'}{\partial T}\right]dT + p(u'-u)dx \tag{6}$$

Cu ajutorul acestor valori, scriem uşor valorile lui dU şi dS

$$dU = \left[m(1-x) + m'x - p(1-x)\frac{\partial u}{\partial T} - px\frac{\partial u'}{\partial T}\right]dT + \left[L - p(u'-u)\right]dx$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m(1-x) + m'x}{T}dT + \frac{L}{T}dx \tag{7}$$

Scriem că dU şi dS sînt diferenţiale exacte. Avem aşa

$$\frac{dL}{dT} + m - m' = (u'-u)\frac{dp}{dT}$$

şi

$$\frac{dL}{dT} + m - m' = \frac{L}{T} \tag{8}$$

Din (8) scoatem

$$L = T\frac{dp}{dT}(u' - u)$$

care e formula lui Clausius-Clapeyron. Aceeaşi metodă conduce, pentru căldura de topire, la expresiunea

$$L = T\frac{\Delta\pi}{\Delta T}(u' - u)$$

Cum vedem, metodele date mai înainte conduc mai repede şi mai simplu la rezultat.

2. Disociarea gazurilor

I. Metoda I. Creşterea entropiei

Între numeroasele procese cari au loc de la sine în natură, avem şi procesele chimice. Din acestea vom considera pentru moment cazul cînd un gaz A se disociază, dînd naştere la gazurile B, C etc. aşa că se ajunge la un echilibru chimic



$$A \rightleftarrows mB + nC + \ldots$$

Admitem că transformarea corpului A în B, C,... se face cu absorbţiune de căldură. După convenţiunea noastră, variaţia de entropie corespunzătoare trecerii corpului A în B, C,... va fi negativă.

După concepţiunile actuale, starea de echilibru dintre corpurile A, B, C,... se poate atinge pe două căi: ori plecăm de la A şi ajungem la echilibru prin disociare, sau putem pleca de la $mB + nC + \ldots$, cari prin reacţie chimică ni conduc la aceeaşi stare de echilibru. Van't Hoff a propus ca această dublă posibilitate pentru atingerea echilibrului să fie indicată prin cele două săgeţi, cari în equaţia chimică de mai sus alcătuiesc sămnul egalităţii. În amestecul gazos în echilibru avem deci toate corpurile A, B, C,... ale căror concentrări, exprimate în mol. gr. pe cmc., le arătăm prin *a*, *b*, *c*,... pentru starea de echilibru.

Cînd o moleculă gr. de corp A trece în gazurile B, C,... se absoarbe

căldura Q şi variaţia de entropie este $-\frac{Q}{T}$. Conform cu notaţiile termodinamice, Q este pozitiv cînd reprezintă căldură absorbită şi negativ în cazul căldurei degajate. Cînd din corpul A se transformă numai dx mol. gr., variaţia de entropie datorită căldurei absorbite este $-\frac{Q}{T}dx$. Variaţia totală de entropie, corespunzătoare trecerei a dx mol. gr. de corp A în B, C,... o putem calcula uşor, ţinînd samă de expresiunea entropiei pentru o mol. gr. de corp gazos

$$S = C_V \log T + R \log V + K$$

Să notăm cu S_A entropia unei molecule gr. de gaz A; cu S_B, S_C,... entropiile pentru gazurile B, C,... raportate tot la mol. gram.

Cînd dx mol. gr. de corp A trec de la sine în $mB + nC + \ldots$, variaţia dS de entropie se calculează ca sumă algebrică a următoarelor cantităţi:

1. $-\frac{Q}{T}dx$ datorită căldurii absorbite;
2. $-S_A dx$, datorită dispariţiei a dx mol. gr. de gaz A;
3. $+mS_B dx + nS_C dx + \ldots$, datorită apariţiei corpurilor B, C,... conform equaţiei chimice; apar în acest caz mdx mol. gr. de corp B, ndx mol gr. de corp C.

Atunci în total:

$$dS = -\frac{Q}{T}dx - S_A dx + mS_B dx + nS_C dx + \ldots$$

De aici

$$\frac{dS}{dx} = -\frac{Q}{T} - S_A + mS_B + nS_C + \ldots \qquad (1)$$

Procesul chimic avînd loc de la sine, e un proces natural şi deci e caracterizat prin creşterea entropiei. Urmează că S creşte cu x, cîtă vreme are loc transformarea lui A în corpurile B, C,... În momentul atingerei echilibrului chimic, orice schimbare încetează şi entropia nu mai variază, ea a atins valoarea maximă. Condiţia de echilibru este deci

$$\frac{dS}{dx} = 0$$

Vom scrie deci această condiţie, ţinînd samă de (1):

$$-\frac{Q}{T} = S_A - mS_B - nS_C - \ldots \qquad (2)$$

Dar la temperatura T, pentru diferitele gazuri A,B,C... avem

$$\begin{aligned} S_A &= C_A \log T + R \log V_A + K_A \\ S_B &= C_B \log T + R \log V_B + K_B \\ S_C &= C_C \log T + R \log V_C + K_C \end{aligned} \qquad (3)$$

În aceste expresii, C_A, C_B şi C_C sînt căldurile specifice sub volum constant ale gazurilor A, B, C, ... iar V_A, V_B, V_C, ... volumele care cuprind molecula-gr. a acestor gazuri. Am notat însă cu a numărul de mol. gr. de corp A pe cmc; atunci avem $aV_A = 1$. Tot aşa,

$$bV_B = cV_C = 1$$

ceea ce arată că în expresiunile (3) vom putea pune

$$V_A = \frac{1}{a}; \quad V_B = \frac{1}{b}; \quad V_C = \frac{1}{c}$$

Atunci expresiunea (2) devine

$$-\frac{Q}{T} = [C_A - mC_B - nC_C - \ldots] \log T + R\left[\log\frac{1}{a} - \log\frac{1}{b^m} - \log\frac{1}{c^n} - \ldots\right] + C \qquad (4)$$

înlocuind cu o singură constantă C valoarea constantelor

$$K_A - mK_B - nK_C - \ldots = C$$

Relaţia (4) de mai sus o putem încă scrie

$$-\frac{Q}{T} = [C_A - mC_B - nC_C - \ldots] \log T + R \log\frac{b^m c^n}{a} + C \qquad (5)$$

În relaţia (5), putem grupa terminii aşa ca să avem

$$\log\frac{b^m c^n}{a} = K' = \text{funcţie de } T$$

Pentru o temperatură dată, K' are o valoare bine definită independentă de concentrările a, b, c, căci K' e funcţie numai de T; atunci şi

$$\frac{b^m c^n}{a} = K \tag{6}$$

este funcţie numai de T şi pentru o temperatură dată K e o constantă independentă de concentrările b, c, a. Relaţia (6) este formula dată de Guldberg şi Waage şi este cunoscută sub numele de legea maselor în echilibru. Deoarece se aplică la temperatură constantă, i se mai spune şi izoterma de reacţiune. Condiţia (5) devine

$$-\frac{Q}{T} = [C_A - mC_B - nC_C - \ldots]\log T + R\log K + C \tag{7}$$

Derivăm (7) în privinţa temperaturei. Avem

$$\frac{Q}{T^2} - \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT} = \frac{C_A - mC_B - nC_C}{T} + R\frac{d\log K}{dT} \tag{8}$$

Am văzut în termochimie că variaţia căldurii de reacţie este legată de căldurile specifice ale corpurilor prin relaţia

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C$$

În cazul nostru avem

$$\frac{dQ}{dT} = mC_B + nC_C - C_A$$

Atunci relaţia (8) trece în

$$\frac{Q}{RT^2} = \frac{d\log K}{dT} \tag{9}$$

care este vestita formulă a lui Van't Hoff, cunoscută sub numele de izocora de reacţiune. Principiul creşterii entropiei ne-a permis să deducem aşa cele două formule:

$$\frac{b^m c^n}{a} = K \qquad \text{izoterma de reacţiune}$$

şi

$$\frac{d\log K}{dT}=\frac{Q}{RT^2}\quad \text{izocora de reacţiune}$$

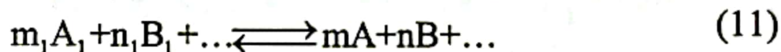
cari alcătuesc două relaţiuni fundamentale ale chimiei. În expresiunea izotermei de reacţiune, care se raportează la echilibrul chimic



$$A \rightleftarrows mB+nC \qquad (10)$$

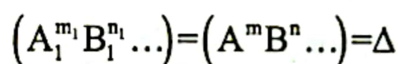
vedem că intră la numărător concentrările pe cmc ale substanţelor B, C,... rîdicate fiecare la un exponent *m*, *n* egal cu coeficienţii *m*, *n*, ... din reacţie; aşa avem b^m şi c^n; la numitor avem concentrarea lui A la puterea 1, căci coeficientul lui A în (10) este 1.

Voim să generalizăm expresiunea şi să o întindem la o reacţie de tipul general



$$m_1A_1+n_1B_1+\ldots \rightleftarrows mA+nB+\ldots \qquad (11)$$

Notăm concentrările diferitelor gazuri în echilibru cu a_1, b_1, *a*, *b* etc. Pentru generalizare admitem că din corpurile A_1, B_1, pe de o parte, şi din A, B, pe de alta, se formează nişte molecule mai complicate, cu formula



$$\left(A_1^{m_1}B_1^{n_1}\ldots\right)=\left(A^mB^n\ldots\right)=\Delta$$

de pond molecular Δ. Numărul acestor molecule complicate Δ este foarte mic şi notăm concentrarea lor cu *δ*. Reacţia (11) o disfacem atunci în două, în care Δ joacă rolul lui A din reacţia (10). Avem aşa



$$m_1A_1+n_1B_1+\ldots=\Delta \qquad (12)$$

cu izoterma de reacţie

$$\frac{\delta}{a_1^{m_1}b_1^{n_1}}=K_1 \qquad (13)$$

şi



$$\Delta=mA+nB+\ldots \qquad (14)$$

cu izoterma de reacţie

$$\frac{a^mb^n}{\delta}=K_2 \qquad (15)$$

Din (13) şi (15) avem prin înmulţire

$$\frac{a^m b^n}{a_1^{m_1} b_1^{n_1}} = K_1 K_2 = K \qquad (16)$$

K e funcţie numai de temperatură. Formula (16) alcătueşte izoterma de reacţie generală pentru echilibrul chimic dat de relaţia (11). Ţinînd seamă şi de izocora de reacţiune şi notînd cu Q_1 căldura de transformare a corpurilor A_1,A_2, ... în Δ, iar cu Q_2 pe acea a trecerei lui Δ în A,B, ... avem:

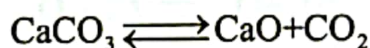
$$\frac{Q_1}{RT^2} = \frac{d \log K_1}{dT}; \qquad \frac{Q_2}{RT^2} = \frac{d \log K_2}{dT}$$

De aici

$$\frac{Q_1 + Q_2}{RT^2} = \frac{d}{dT}(\log K_1 + \log K_2) = \frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (17)$$

care este expresiunea izocorei de reacţiune pentru cazul general.

Amintim că Horstmann în 1873 a aplicat principiul creşterei entropiei la studierea disocierei unui corp solid, cum ar fi CO_3Ca, care conduce la un echilibru chimic



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

În formula (2), trebue să ţinem atunci samă că există două corpuri solide, $A = CO_3Ca$ şi $B = CaO$ şi numai un gaz, $C = CO_2$ şi că deci avem

$$-\frac{Q}{T} = S_A - S_B - C_C \log T - R \log V + K_A - K_B - K_C$$

La temperatură constantă, formula trece în

$$\log V = K' = \text{ funcţie de } T$$

ceea ce arată că la o temperatură T avem o valoare bine determinată a lui V, care conţine molecula-gr. de CO_2. Dar dacă la temperatura T avem volumul V bine determinat pentru CO_2, atunci şi presiunea gazului este bine determinată. În cazul disocierei $CaCO_3$, se ajunge, la o temperatură dată, la un echilibru chimic, caracterizat printr-o presiune anumită a gazului, numită tensiunea de disociare. Cazul $CaCO_3$ a fost studiat întîi de Debray.

Dacă corpul solid e $SH(NH_4)$, disociarea lui dă naştere la două gazuri, SH_2 şi NH_3. Formula echilibrului devine



$$SH(NH_4) \rightleftarrows SH_2 + NH_3$$

iar formula (2) devine

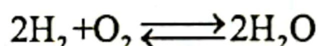
$$-\frac{Q}{T} = S_A - \left(C_{NH_3} + C_{SH_2}\right)\log T - 2R\log V + K'$$

căci aplicînd legea lui Avogadro, cele două gazuri apar în număr de molecule egale şi deci şi volumele lor la aceeaşi temperatură şi presiune sînt egale. Fixînd o valoare pentru T, avem o valoare bine determinată pentru V şi deci şi pentru tensiunea de disociare. Raţionamentul lui Horstmann s'a oprit aici. Deducerea izotermei şi izocorei de reacţie, aşa cum am făcut-o noi mai sus, a avut loc mai tîrziu, după ce relaţiile (16) şi (17) fuseseră stabilite pe alte căi.

II. Metoda a II-a. Demonstraţia lui Van't Hoff

Izoterma de reacţiune

Amestecul gazos în echilibru îl luăm în două volume deosebite I şi II, la două presiuni deosebite. Ca să concretizăm lucrurile, vom lua reacţia de echilibru a apei



$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

La o temperatură T, amesticul de vapori de apă, H_2 şi O_2, îl punem în vasele I şi II (fig. 23). Fie

a concentrarea apei în I şi a_1 în II

b concentrarea H_2 în I şi b_1 în II

c concentrarea O_2 în I şi c_1 în II

Considerăm două rezervorii mari, unul B cu H_2, iar C cu O_2. Ducem izoterm şi reversibil două mol. gr. de hidrogen din B în I şi de asemenea, în acelaşi timp, o mol. gr. de O_2 din C în I; ele se combină în I, dînd vapori de apă, pe care îi scoatem din I şi iarăşi, în chip izoterm şi reversibil, îi transportăm în A; notăm cu B concentrarea H_2 în B, cu C, concentrarea oxigenului în C.

Trecerea celor două mol. gr. de H_2 din B în I dau lucrarea mecanică exterioară $2RT\log\frac{B}{b}$, iar trecerea unei mol. gr. de oxigen $RT\log\frac{C}{c}$.

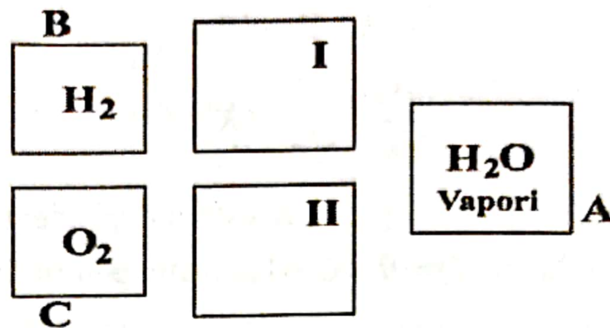


Fig. 23

Trecînd cele două mol. gr. de vapori de apă izoterm şi reversibil din I (concentrarea a) în A, unde concentrarea e D, căpătăm lucrul mecanic

$$2RT\log\frac{a}{D}$$

În total, trecerea H_2 şi O_2 din B şi C în I, combinarea lor în apă şi trecerea acesteia în A, prin procese izoterme şi reversibile dă lucrarea mecanică exterioară maximă

$$A = RT\left(2\log\frac{B}{b}+\log\frac{C}{c}+2\log\frac{a}{D}\right)=RT\left(\log\frac{B^2C}{D^2}+\log\frac{a^2}{b^2c}\right) \quad (1)$$

Aceeaşi operaţie o putem repeta, servindu-ne de rezervoriul II; în acest caz, vom putea obţine pentru trecerea izotermă şi reversibilă a gazurilor H_2 şi O_2 din rezervoriile B, C prin II în vapori de apă de concentrare D a rezervoriului A, lucrarea mecanică exterioară maximă

$$RT\left(2\log\frac{B}{b_1}+\log\frac{C}{c_1}+2\log\frac{a_1}{D}\right)=RT\left(\log\frac{B^2C}{D^2}+\log\frac{a_1^2}{b_1^2c_1}\right) \quad (2)$$

După legea a II-a, lucrarea mecanică obţinută fiind independentă de drum, vom putea egala expresiunile de mai sus; suprimarea terminului comun conduce la

$$\log\frac{a^2}{b^2c}=\log\frac{a_1^2}{b_1^2c_1}$$

ceea ce dă

$$\frac{a^2}{b^2c}=\frac{a_1^2}{b_1^2c_1}=K$$

Dar aceasta este izoterma de reacţiune; K este independent de presiunile din vasele I şi II. Dacă luăm $D=B=C=1$, avem pentru lucrarea mecanică exterioară valoarea

$$A=RT\log\frac{a^2}{b^2c}=RT\log K \tag{3}$$

Această metodă de demonstraţie, datorită lui Van't Hoff, prezintă avantajul că ni permite să stabilim o relaţiune între lucrarea mecanică exterioară A, obţinută în combinarea gazurilor, şi constanta K. Relaţiunea (3) e valabilă pentru cazul $D=B=C=1$ şi permite cum vedem calcularea lui A din cunoaşterea lui K.

Izocora de reacţiune

Formula (3) o putem utiliza, ţinînd samă de legea I şi a II-a a termodinamicei, în acelaşi timp. Legea I dă

$$Q=U+A \tag{4}$$

iar legea a II-a

$$dA=Q\frac{dT}{T} \tag{5}$$

Din aceste două relaţiuni, avem imediat

$$U+A=T\frac{dA}{dT} \tag{6}$$

de unde

$$A = T\frac{dA}{dT} - U \text{ (Helmholtz)} \tag{7}$$

Din (3), avem

$$\frac{dA}{dT} = R\log K + RT\frac{d\log K}{dT} \tag{8}$$

Introducem în (7) valoarea aceasta a lui dA/dT şi ţinînd samă de (3), avem

$$\frac{d\log K}{dT} = \frac{U}{RT^2} \tag{9}$$

Aceasta e formula izocorei de reacţiune. În această expresiune, U e variaţia energiei interioare şi e măsurată prin căldura de reacţie socotită termodinamic; $U > 0$ cînd e căldură absorbită şi $U < 0$, cînd e vorba de un proces exotermic. Van't Hoff, căruia i se datoreşte această formulă, întrebuinţa notaţia termochimică; atunci

$$\frac{d\log K}{dT} = -\frac{U}{RT^2} \qquad \text{(termochimic)}$$

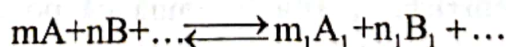
Importanţa extremă a rezultatelor la cari am ajuns se va vedea din dezvoltările ce le dăm imediat la cele două principii notate mai la vale cu A şi B.

A. Principiul lui Le Châtelier - Braun

Cele două relaţiuni găsite mai sus permit să prevedem ce schimbări vor trebui să aibă loc, de la sine, într'un sistem în echilibru, cînd vom varia presiunea ori temperatura.

Variaţia de presiune

Dacă reacţia chimică este dată de formula



$$mA + nB + \ldots \rightleftarrows m_1A_1 + n_1B_1 + \ldots$$

avem între concentrările diferitelor substanţe, cari iau parte la echilibru, relaţiunea

$$\frac{a_1^{m_1} b_1^{n_1} \ldots}{a^m b^n \ldots} = K = \text{ funcţie numai de temperatură.}$$

Concentrările a_1 şi b_1 de la numărător se raportează la corpurile A_1 şi B_1 din membrul al II-lea al reacţiei, iar a şi b la cele din membrul I.

Cazul I. Presupunem că

$$m_1+n_1+\ldots>m+n+\ldots \tag{1}$$

Să micşorăm volumul de două ori; dacă nu are loc nici o schimbare chimică, concentrările devin toate de două ori mai mari şi pentru noul volum ar trebui să avem, la aceeaşi temperatură,

$$\frac{(2a_1)^{m_1}(2b_1)^{n_1}}{(2a)^m(2b)^n}=\frac{a_1^{m_1}b_1^{n_1}}{a^m b^n}\frac{2^{m_1+n_1}}{2^{m+n}}=K' \tag{2}$$

Condiţia (1) arată că ar trebui să avem $K'>K$, ceea ce nu se poate, deoarece K e funcţie numai de temperatură şi e independent de volum. Pentru ca condiţia

$$K = \text{funcţie de temperatură}$$

să fie îndeplinită, trebue să aibă loc schimbarea chimică, care să menţină pe K neschimbat. Atunci schimbarea trebue să fie aşa încît numărătorul $(2a_1)^{m_1}(2b_1)^{n_1}$ să se micşoreze, iar numitorul $(2a)^m(2b)^n$ să crească, adică odată cu micşorarea de volum la jumătate are loc de la sine o trecere a corpurilor A_1, B_1,... în A, B,... aşa ca noile concentrări să satisfacă relaţia

$$\frac{a_1'^{m_1}b_1'^{n_1}}{a'^m b'^n}=K \tag{3}$$

Relaţia (3) va fi satisfăcută numai dacă

$$a_1'<2a_1,\quad b_1'<2b_1,\quad a'>2a,\quad b'>2b$$

Deoarece $m_1+n_1+\ldots>m+n+\ldots$, asta însamnă că pondurile moleculare ale corpurilor A_1, B_1,... sînt mai mici în genere decît ale corpurilor A,B,... şi se vede că odată cu micşorarea de volum are loc de la sine acea reacţie, care duce la număr mai mic de molecule (corpuri cu pond molecular mai mare), adică o scădere a presiunii totale.

Cazul II. În acest caz,

$$m_1+n_1+\ldots=m+n+\ldots \tag{4}$$

Reducerea volumului la jumătate face concentrările exact de două ori mai mari şi atunci $K'=K$. Nu are loc nici o schimbare chimică, sau concentrările relative ale componentelor echilibrului sînt independente de volum. Aşa e cazul echilibrului



$$2HI \rightleftarrows H_2+I_2 \tag{5}$$

Cazul III. Avem

$$m_1+n_1+\ldots< m+n+\ldots$$

Raţionînd ca în cazul I, avem $K'<K$, dacă odată cu reducerea volumului la jumătate, nu are loc reacţie chimică. Pentru ca cerinţele legei izotermei de reacţie să fie îndeplinite, se cere ca odată cu reducerea volumului să aibă loc de la sine o schimbare a corpurilor A, B,... în A_1,B_1,... adică a corpurilor de pond molecular mai mic, în corpuri cu pond molecular mai mare.

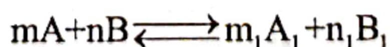
Dacă, din contra, creştem volumul, se transformă corpuri cu pond molecular mai mare în corpuri cu pond molecular mai mic. Generalizînd, vedem că la temperatură constantă variaţia de volum aduce după dînsa acea schimbare care se opune variaţiei; la creştere de volum, creşte numărul moleculelor prin transformare de corpuri de pond molecular mare în corpuri de pond molecular mic şi invers, la micşorare de volum se transformă corpuri de pond molecular mic în corpuri de pond molecular mare.

Variaţia de temperatură

Plecăm de la expresiunea izocorei de reacţiune

$$\frac{d\log K}{dT}=\frac{Q}{RT^2} \tag{6}$$

unde Q e căldura termodinamică şi anume e căldura reacţiei



$$mA+nB \rightleftarrows m_1A_1+n_1B_1$$

Relaţia (6) arată că dacă $Q>0$, log K trebue să crească cu temperatura, adică K creşte cînd T creşte. Asta însamnă că a_1 şi b_1 cresc, iar a şi b descresc, sau se transformă corpurile A şi B în A_1 şi B_1; odată cu creşterea temperaturei, are

loc reacţia care absoarbe căldură ($Q > 0$). Invers, dacă T scade, scade şi K şi se transformă corpurile A_1 şi B_1 în A şi B, sau are loc de la sine reacţia, care se face cu dezvoltare de căldură.

Tot aşa, dacă $Q < 0$, trebue să scadă log K şi deci K, cînd T creşte şi să crească K, cînd T scade; în cazul întîi trec corpurile A_1 şi B_1 în A şi B (reacţia endotermică), în cazul al doilea trec A şi B în A_1 şi B_1 (reacţia exotermică). Şi aici se constată că, variind temperatura sistemului la echilibru, acest sistem se pune de la sine în mişcare şi are loc reacţia endotermică la creşterea temperaturei şi cea exotermică la scăderea temperaturei.

Putem formula astfel, în general, cele găsite mai sus: dacă unui sistem în echilibru îi aducem o schimbare de presiune ori temperatură, sistemul se pune de la sine în mişcare şi are loc acea reacţie chimică care caută să se opue schimbării. Această generalizare alcătueşte principiul lui Le Chatelier-Braun. Afară de reacţiile chimice, se supun acestui principiu şi evaporarea, sublimarea, dizolvirea etc.

B. Reacţiile chimice şi lucrarea mecanică exterioară. Principiul lui Van't Hoff

Să considerăm formula

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

care exprimă legea a II-a a termodinamicei, în legătură cu principiul lui Le Chatelier-Braun. Dacă la sistemul în echilibru rîdicăm temperatura, $dT > 0$, are loc reacţia endotermică, adică $Q > 0$; atunci $dA > 0$, sau odată cu rîdicarea temperaturei, are loc o reacţie chimică, care ne permite să obţinem lucrare mecanică exterioară. Din contra, dacă $dT < 0$, avem şi $Q < 0$, ceea ce dă din nou $dA > 0$. Van't Hoff exprimă cele constatate în felul următor: supunînd un sistem în echilibru chimic la o variaţie de temperatură, are loc de la sine o reacţie chimică, căreia îi corespunde totdeauna lucrare mecanică exterioară cîştigată (totdeauna $dA > 0$). Această lucrare mecanică exterioară se calculează din

$$\frac{d\log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (7)$$

care prin integrare dă log K în funcţie de temperatură. Cu ajutorul formulei

$$A = RT\log K \qquad (8)$$

putem exprima atunci şi A în funcţie de temperatură. Deoarece integrarea expresiunii (7) introduce o constantă arbitrară, se vede că expresiunea lui A conţine această constantă arbitrară.

Alte metode de întrebuinţare a termodinamicei

Energia liberă

Am găsit că pentru un proces nereversibil avem

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < S_B - S_A$$

La procese izoterme, avem

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_A^B dQ = \frac{Q}{T}$$

Atunci, pentru aceste procese

$$\left(\frac{Q}{T}\right)_{nerev.} < S_B - S_A$$

Fie U_A şi U_B valorile energiei interne în A şi B. Avem

$$Q = U_B - U_A + A$$

unde A este lucrarea mecanică exterioară executată de sistem. Pentru procesul nereversibil, avem atunci

$$\frac{U_B - U_A + A}{T} < S_B - S_A$$

sau

$$U_B - U_A - T(S_B - S_A) + A < 0 \qquad (1)$$

Dar variaţiile funcţiilor U şi S sînt independente de drumul străbătut. Atunci şi funcţia

$$F = U - TS \qquad (2)$$

ia valori determinate pentru fiecare punct, iar variaţia ei este independentă de drum. Pentru variaţii elementare, avem din (1)

$$dU - TdS + dA \leq 0$$

sau

$$dF + dA \leq 0 \qquad (3)$$

Sămnul egal se întrebuințează în cazul proceselor reversibile; pentru acest caz avem

$$dF + dA = 0 \qquad (4)$$

Cînd sistemul execută lucrare mecanică exterioară $dA > 0$, $dF < 0$; funcția F descrește în acest caz și variația ei este o măsură a lucrării mecanice exterioare. Helmholtz a numit-o energie liberă. Cînd procesul este nereversibil, avem

$$dF + dA < 0$$

adică variația dF în valoare absolută este, pentru $dA > 0$,

$$|dF| > dA \qquad (5)$$

adică energia liberă descrește la procesele nereversibile mai mult decît valoarea lui dA. În cazul cînd se execută din exterior lucrare mecanică, $dA < 0$ și relația (5) arată că

$$dF < |dA|$$

Putem scrie (2) sub forma

$$U = F + TS$$

Din U, numai partea F se poate transforma în lucrare mecanică exterioară, pe cînd TS nu. De aceea, TS a primit numele de energie legată (neutilizabilă)[1]. Energia liberă

$$F = U - TS$$

se poate calcula la gazurile perfecte. Încălzind de exemplu o moleculă-gr. de gaz perfect de la T_1 la T_2, avem

[1] Vezi încă Gibbs, Transaction Connecticut. Acad. III 78 (1875); Massieu, Journal de physique 6, 216 (1877); Detalii în Leduc, *Thermodynamique*, pag. 237 și următoarele, unde e citat și Duhem, care numește funcția F potențial termodinamic sub volum constant.

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$$

şi din

$$dU = C_V dT$$

avem

$$U = C_V T + \text{constantă} = C_V T + K_2$$

În acelaşi timp,

$$S = C_V \log T + R \log V + K_1$$

aşa încît

$$F = U - TS = C_V T - TC_V \log T - RT \log V - K_1 T + K_2$$

Expresiunea aceasta se poate întrebuinţa imediat. Pentru un proces izoterm, avem

$$dF = -RT \frac{dV}{V} \leq -dA$$

Dar $dA = pdV$; atunci

$$-RT \frac{dV}{V} \leq -pdV$$

şi dacă procesul este reversibil, avem

$$RT \frac{dV}{V} = pdV$$

ceea ce conduce la $pV = RT$. Dacă comprimăm în chip nereversibil un gaz, lucrarea mecanică exterioară - dA este mai mare decît

$$-RT \frac{dV}{V}$$

Să considerăm formula

$$Q = A + U$$

pe care o scriem

$$A = -U + Q \tag{6}$$

Din

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

scoatem

$$Q = T\frac{dA}{dT}$$

şi formula (6) trece în

$$A = -U + T\frac{dA}{dT} \qquad (7)$$

Pentru procese reversibile, variaţiile lui A şi F sînt egale şi de semne contrare,

$$F = -A$$

Atunci

$$\frac{dF}{dT} = -\frac{dA}{dT}$$

şi (7) devine

$$-F = -U - T\frac{dF}{dT}$$

sau

$$F = U + T\frac{dF}{dT}$$

care e cunoscuta formulă a lui Helmholtz. Să comparăm acum formulele

$$A = -U + T\frac{dA}{dT}$$

cu

$$-F = -U + TS$$

ţinînd samă de relaţia $A = -F$. Se vede uşor că pentru procesele izoterme avem

$$S = \frac{dA}{dT} \qquad (8)$$

ceea ce se deduce uşor şi din

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

căci pentru procesele izoterme avem

$$S = \frac{Q}{T} = \frac{dA}{dT}$$

Vom avea ocazia să utilizăm mai tîrziu formula (8), care arată variaţia lui A cu temperatura, după cum

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C$$

arată variaţia căldurii de reacţie Q cu temperatura.

Procese izoterme şi izobare

Considerăm cazul cînd atît T = constantă, cît şi p = constantă. Lucrarea mecanică executată de sistem contra presiunii exterioare p este dată de

$$A = p\left(V_B - V_A\right)$$

Atunci relaţia (1) trece în

$$U_B - U_A - T\left(S_B - S_A\right) + p\left(V_B - V_A\right) \leq 0 \qquad (9)$$

Considerăm funcţia

$$\Phi = U - TS + pV$$

Această funcţiune fu denumită de Duhem potenţial termodinamic. De dînsul s'au servit Duhem, Gibbs, Roozeboom etc. pentru a putea studia teoretic numeroase fenomene. Pentru procesele izoterme şi izobare, potenţialul termodinamic poate numai să descrească

$$\Phi_B - \Phi_A \leq 0$$

Felul cum această funcţie poate fi utilizată în rezolvirea unor probleme se vede în *Theoretische Physik* a lui Christiansen.

Max Planck consideră funcţiunea

$$\Psi = \frac{\Phi}{T} = S - \frac{U + pV}{T}$$

în tratarea a numeroase probleme de fizică şi chimie. Trimetem pe cititori la cartea lui Planck, *Thermodynamik*. De asemenea, trimitem la *Lehrbuch der Thermochemie und der Thermodynamik* a lui Otto Sackur, pentru detalii relativ la modul de întrebuinţare a funcţiunii F.

Entropia şi probabilitatea unei stări

În *Teoria cinetică* ne-am ocupat cu definiţia probabilităţii ca să se producă un fenomen şi am făcut într-o largă măsură aplicaţii ale acestei noţiuni. Tot acolo am amintit de teorema probabilităţilor compuse.

Dacă revenim la cazul persoanei care a tras 100 de lovituri într'o ţintă[1], vedem că, de exemplu, între 10-15 cm au fost 18 lovituri din cele 100. Probabilitatea ca o lovitură să cadă în intervalul 10-15 cm este deci

$$\frac{18}{100} = 0{,}18$$

Cînd trăgaciul dibaci trage un foc, lovitura nu cade numaidecît în intervalul 10-15 cm, ci poate să cadă şi în alte intervale. Cu o lovitură nu realizează aşa valoarea 0,18 a probabilităţii, ci pentru a o realiza, trebue mai multe lovituri. Cu cît probabilitatea unui fenomen este mai mare, cu atît el se întîmplă mai des şi pentru cazul unei probabilităţi egale cu 1 însamnă că fenomenul are loc cu siguranţă. Dacă probabilitatea ca o lovitură de pistol să cadă între 10-15 cm ar fi fost 1, asta însamnă că toate cele 100 de lovituri cad între 10-15 cm şi deci avem siguranţa fenomenului.

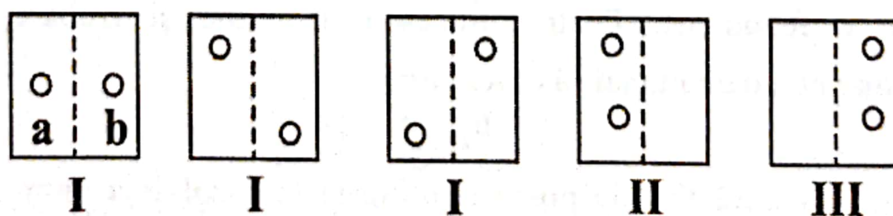


Fig. 24

[1] Pag. 74 şi 75, *Teoria cinetică*.

Boltzmann a aplicat noţiunea de probabilitate la problema următoare: într'un spaţiu cu două compartimente, se mişcă două molecule de gaz a şi b (fig. 24). Să ni închipuim că fotografiem la intervale scurte şi regulate poziţiile acestor molecule. Vom găsi aşa realizate cazurile I, II şi III. Vom constata că, din combinaţiile posibile cu aşezarea celor două molecule în cele două compartimente, se realizează mai des cazurile I, mai rar II sau III. Dacă am face cîtul dintre numărul de fotografii corespunzătoare cazului I şi numărul total, acest cît ar reprezenta probabilitatea ca să se realizeze stările I; această probabilitate este mai mare decît a stărilor II sau III.

Boltzmann introduce aşa noţiunea nouă de probabilitate de stare. În loc de două molecule, putem considera mai multe molecule mişcîndu-se în cele două compartimente. Am putea imagina diferite aşezări ale acestor molecule: o dată toate în compartimentul din stînga ca în II, altădată ca în III, altădată toate moleculele răspîndite uniform în toate compartimentele ca în I. În natură, moleculele realizază cazul răspîndirei uniforme I; cazurile II şi III deşi posibile, prezintă o probabilitate aşa de mică, încît practic sînt excluse. Dacă s'ar realiza cazurile II şi III, fenomenul expansiunii gazurilor în vid ar fi reversibil. În conformitate cu cele dezvoltate mai sus, se vede că putem avea pentru fiecare stare cîte o probabilitate care diferă de la o stare la alta. Prin ce am putea caracteriza trecerea unui sistem dintr'o stare în alta? După Boltzmann, schimbările din natură se caracterizază prin aceea că un sistem se pune de la sine în mişcare, trecînd dintr-o stare unde probabilitatea este mai mică, în alta, unde probabilitatea este mai mare.

La echilibru avem probabilitatea maximă. Dar pentru procesele naturale, cari au loc de la sine, am constatat şi o creştere a entropiei. Se vede deci că natura are tendinţa de a realiza anumite stări, are predilecţie pentru anumite stări; transformările naturale - nereversibile - sînt caracterizate prin creştere de entropie şi creştere de probabilitate de stare. De aceea Perrin, cu drept cuvînt, poate enunţa legea a II-a şi sub forma aceasta: "de la sine, un sistem nu mai poate trece prin aceeaşi stare". Avem aşa noi forme de enunţare a legei a II-a. De aceea aceste chestiuni sînt în strînsă legătură cu problema ce am tratat-o mai înainte sub denumirea de degradarea energiei.

Am văzut că legea a II-a nu se aplică la particule mici de tot, la cari

observăm mişcarea browniană, căci energia cinetică ş'o iau aceste particule de la căldura mediului înconjurător. Iată deci un caz în care căldura absorbită se transformă total în lucrare mecanică. Pe de altă parte, la corpuri cu dimensiuni mari, transformările din natură se fac de la sine aşa ca să se realizeze starea de probabilitate maximă şi aceasta ar fi aceea a echilibrului termic, care ar fi, după Clausius, moartea Universului prin egalarea temperaturilor (Wärmetod).

În 1890 Poincaré a arătat că un sistem de puncte materiale, asupra căruia lucrează puteri a căror mărime atîrnă de poziţia acestor puncte, trebue să se întoarcă la starea iniţială după oarecare timp[1]. Această concluzie este în contrazicere cu constatarea că procesele sînt nereversibile. Boltzmann caută să rîdice această contradicţie, arătînd că realizarea unei stări cu probabilitate mică nu-i teoretic imposibilă, dar probabilitatea e aşa de mică, încît realizarea practică este exclusă. Aşa dilataţia unui gaz în vid, teoretic este un proces reversibil; însă pentru ca gazul să se separe de la sine într'un vas şi moleculele lui să se strîngă toate numai într'o parte a vasului, ar crea o stare cu o probabilitate aşa de mică, încît practic procesul n'ar putea avea loc. Aşa dacă s'ar dilata în vid moleculele cuprinse într'un cmc. de aer, ar trebui un număr enorm de mii de ani, pentru ca întîmplător să se strîngă aceste molecule din nou în volumul unui cmc.; asta înseamnă că o asemenea revenire este practic imposibilă. Acesta este înţălesul legii a doua a termodinamicei.

Dar dacă, odată cu un proces natural, creşte atît entropia S, cît şi probabilitatea de stare W, ar urma ca între aceste cantităţi să se poată stabili o relaţiune. În acest scop, vom considera două sisteme I şi II, cu probabilităţile W_1 şi W_2 şi cu entropiile S_1 şi S_2. Entropia totală a sistemului este

$$S = S_1 + S_2 \qquad (1)$$

După teorema probabilităţilor compuse, probabilitatea ca sistemul I să existe în acelaşi timp cu sistemul II este dată de

$$W = W_1 W_2 \qquad (2)$$

Cele două sisteme se schimbă, pînă ating o stare de echilibru; atît S, cît şi W

[1] Müller-Pouillet, *Căldura*, pag. 756 (1907).

cresc şi la echilibru trebue să avem

$$dS = 0,\quad dW = 0 \tag{3}$$

ceea ce dă

$$dS_1 + dS_2 = 0$$

(4)

$$W_2 dW_1 + W_1 dW_2 = 0$$

Din acestea deducem

$$\frac{dW_1}{W_1} = -\frac{dW_2}{W_2}$$

$$dS_1 = -dS_2$$

cari trec în

$$\frac{dW_1}{W_1}\frac{1}{dS_1} = \frac{dW_2}{W_2}\frac{1}{dS_2} = \frac{1}{k} = \text{constantă}$$

De aici

$$k\frac{dW_1}{W_1} = dS_1,\quad k\frac{dW_2}{W_2} = dS_2$$

Integrarea acestor expresii conduce la

$$S_1 = k\log W_1 + \text{constantă}$$

$$S_2 = k\log W_2 + \text{constantă}$$

sau în general, ştergînd indicii,

$$S = k\log W + C$$

unde C e o constantă universală de integraţie. Prin convenţie, se ia $C = 0$ şi avem

$$S = k\log W$$

Aceasta este vestita formulă a lui Boltzmann. Expresiunea matematică a probabilităţii W o dă Boltzmann în chipul următor: considerăm n bile egale, pe care le aruncăm într'o cutie cu două dispărţituri; cad m bile într-o

despărţitură şi n-m bile în cealaltă; avem aşa o stare anumită a sistemului; dar o stare analogă o obţinem, dacă schimbăm o bilă din compartimentul I cu o alta din II. Numărul de stări cari se pot realiza aşa cu n bile, din care m cad în I şi n-m în II, este dat de numărul de combinaţii a n obiecte luate cîte m; acest număr este dat de expresiunea

$$W = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Valoarea W a ei alcătueşte după Boltzmann probabilitatea de stare şi a fost numită probabilitatea termodinamică. Această definiţie a probabilităţii, dată de Boltzmann, se deosebeşte de cea obicinuită

$$L = \text{probabilitate} = \frac{a}{N} = \frac{\text{Număr de cazuri favorabile}}{\text{Numărul total al cazurilor}}$$

În definiţia lui Boltzmann, se ia pentru numitor valoarea 1; probabilităţile aşa definite de Boltzmann se reduc la valoarea W şi sînt proporţionale celor obicinuite, $W = KL$, dar au avantajul că sînt exprimate prin numere întregi. În probabilităţile obicinuite a/N avem de-a face cu fracţii şi valoarea cea mai mică este zero; probabilitatea termodinamică W are valoarea cea mai mică 1.

Putem generaliza aceste consideraţii. Aruncăm n bile egale într'o cutie cu mai multe compartimente; în compartimentul I cad n_1, în al II-lea n_2 bile etc. Probabilitatea termodinamică W_1 ca să avem n_1 bile în primul compartiment şi n-n_1 în celelalte este

$$W_1 = \frac{n!}{n_1!(n-n_1)!} \qquad (1)$$

Din cele n-n_1 bile rămase, n_2 cad în compartimentul II şi n-n_1-n_2 în rest. Probabilitatea pentru acest caz este

$$W_2 = \frac{(n-n_1)!}{n_2!(n-n_1-n_2)!} \qquad (2)$$

care reprezintă numărul de combinaţii făcute cu n-n_1 bile luate cîte n_2, pentru

o aşezare dată a celor n_1 bile din dispărţitura I. La fiecare stare din I, avem cîte W_2 stări la aranjamentul următor, aşa că pentru cele W_1 stări posibile din I avem în total

$$W_1 W_2 = \frac{n!}{n_1! n_2! (n - n_1 - n_2)!} \qquad (3)$$

stări cu n_1 bile în I, n_2 în II şi $n - n_1 - n_2$ în rest. Expresiunea (3) pentru $W_1 W_2$ reprezintă deci probabilitatea ca să se întîmple ambele fenomene în acelaşi timp, adică să cadă n_1 bile în I şi n_2 în II; această probabilitate este egală, cum vedem, cu productul $W_1 W_2$ şi avem aşa cu ocaziunea aceasta dată o demonstraţie a teoremului probabilităţilor compuse.

Pentru cazul general, cînd din cele n obiecte n_1 cad în I, n_2 în II, n_3 în III şi aşa mai departe, probabilitatea termodinamică este

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \ldots} \qquad (4)$$

Să dăm cîteva valori numerice pentru această expresiune. Cele n obiecte să fie n molecule ale unui gaz perfect. Din teoria cinetică, ştim că, din cauza ciocnirilor oblice, aceste molecule în echilibru nu au toate aceeaşi repegiune. Să admitem că n_1 molecule au o repegiune, n_2 alta şi aşa mai departe. Să considerăm cele n_1 molecule ca fiind cele n_1 obiecte căzute în despărţitura I, cele n_2 molecule ar fi n_2 obiecte căzute în II etc. Dacă moleculele ar avea repegiuni egale, în expresiunea (4) am avea $n = n_1$ şi valoarea lui $W = 1$. Pentru concretizare, să luăm $n = 10$ şi să admitem că am avea acum două repegiuni la molecule şi anume 5 de o repegiune şi 5 de alta; atunci

$$W = \frac{10!}{5!5!} = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} = 252$$

Valoarea probabilităţii egale cu 1 pentru $n = n_1 = 10$, devine pentru cazul al doilea 252. În genere, aplicînd expresiunea

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \ldots}$$

la repartizarea repegiunilor la moleculele unui gaz, se vede că, cu cît repegiunile se vor împărţi în chip diferit la mai multe molecule, cu cît adică

n_1, n_2, n_3,... vor fi mai mici, cu atît W va avea valori mai mari. Probabilitatea cea mai mare o găsim la starea de mişcare cea mai dezordonată, constatare care echivalează cu o enunţare a legii a II-a a termodinamicei. În special la zero absolut încetează orice mişcare; atunci toate moleculele au repegiuni egale între dînsele şi egale cu zero; valoarea lui $W = 1$ şi entropia ia în acest caz valoarea

$$S = k \log W = k \log 1 = 0$$

Aplicarea formulei $S = k \log W$ *la gazurile perfecte*

Pentru un gaz ideal monoatomic, admitem că moleculele pot avea repegiunile cuprinse între $-\infty$ şi $+\infty$. Se pun atunci problemele următoare:

1. Care este legea de distribuire a repegiunilor pe direcţia unei axe?

2. Care este expresiunea entropiei unui gaz perfect?

3. Care este relaţiunea fundamentală între presiunea p, volumul V şi temperatura T la un gaz perfect? Pentru întrebuinţarea formulei

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \ldots} \tag{5}$$

se aplică logaritmii naturali; avem

$$\log W = \log n! - \log n_1 - \log n_2 - \ldots$$

Pentru calcularea logaritmului unei factoriale, se aplică formula lui Stirling

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{6}$$

ceea ce dă

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

Detaliile calculului se pot vedea în articolul lui Sackur[1].

Să considerăm toate N moleculele cari se găsesc într'o moleculă-gr. de gaz perfect; n_1 din ele au repegiunea u_1, n_2 au u_2 etc. Avem

$$N = n_1 + n_2 + \ldots = \sum n \tag{7}$$

---

[1] O. Sakur, Annalen der Physik 36, pag. 958; Clemens Schaefer, *Theoretische Physik* II, 445 (1921).

Energia lor este

$$U = \frac{m}{2}\sum nu^2 \qquad (8)$$

iar probabilitatea de stare

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots} \qquad (9)$$

Entropia este dată de

$$S = k\log W = k\log N! - k\log n_1! - k\log n_2! - \ldots$$

Ținînd samă de formula lui Stirling, avem

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

Deoarece $\sum n = N$ și $k\log N!$ sînt constante, avem

$$S = \text{constantă} - k\sum n\log n \qquad (10)$$

Cînd repegiunile se repartizază la un număr mic de grupări de molecule cu repegiuni egale, probabilitatea W e mică, deci și S e mic. De la sine gazul trece spre starea cu mișcarea cea mai dezordonată; numărul n variază atunci la temperatură și volum constant, iar Σ poate fi calculată ca o integrală. În aceste transformări, singura variabilă este atunci numai n și pentru echilibru trebue să avem

$$dS = 0,\ dN = 0 \text{ și } dU = 0$$

Asta însamnă că

$$d\sum n\log n = \sum dn(\log n + 1) = 0 \qquad (11)$$

$$dN = \sum dn = 0 \qquad (12)$$

$$\sum u^2 dn = 0 \qquad (13)$$

Ținînd samă de (12), relația (11) trece în

$$\sum dn\log n = 0 \qquad (14)$$

Aplicăm relaţiilor (13) şi (14) metoda lui Bézout; înmulţim pe (13) cu o constantă β şi adunăm pe (14); obţinem

$$\sum\left(\log n+\beta u^2\right)dn=0 \qquad (15)$$

care trebue satisfăcută odată cu $\sum dn=0$; pentru asta trebue ca

$$\log n+\beta u^2=\text{constantă}=\log\alpha$$

ceea ce conduce la

$$n=\alpha\exp\left(-\beta u^2\right)$$

care arată că legea de distribuire a repegiunilor pe o direcţie este aceea a lui Maxwell.

Indicaţii elementare şi necomplete asupra calculului avem în Müller-Pouillet[1]. Dăm aici numai rezultatele.

1. Legea de distribuire a repegiunilor este acea a lui Maxwell,

$$f(u)du=A\exp\left(-\frac{u^2}{\alpha^2}\right)du$$

α fiind repegiunea cea mai probabilă.

2. Entropia unui gaz perfect este

$$S=C_V\log T+R\log V+\text{constantă}$$

3. Avem

$$pV=RT$$

În aceste expresiuni, $R=kN$, unde k e constanta din formula lui Boltzmann,

$$S=k\log W$$

iar N e constanta lui Avogadro. Expresiunea de la punctul 2 arată că, pentru $T=0$, entropia unui gaz perfect ar deveni egală cu $-\infty$. Ştim însă că nu putem atinge zero absolut şi că la această temperatură n'am putea avea corpuri în stare gazoasă, ci toate devin solide. De altfel s'a pus şi problema dacă la temperaturi joase gazurile ideale nu se abat de la legile fundamentale

$$pV=RT$$

şi

$$U=C_VT$$

[1] *Căldura*, pag. 760-763 (1907).

Din felul cum am dezvoltat diferitele probleme în capitolele precedente, reiese puternica personalitate a lui Boltzmann şi rolul jucat de dînsul în dezvoltarea filozofiei ştiinţifice din ultimile decenii. El a contribuit la stabilirea unei concepţii mecanice a universului, după care natura tinde să realizeze stări din ce în ce mai probabile; o întoarcere la o stare anterioară după această concepţie nu-i imposibilă, dar trebue să treacă multe, multe trilioane de ani, ca să se poată realiza cîndva; asta însamnă că practic aceasta e imposibilă, ceea ce e o exprimare a nereversibilităţii proceselor naturale. Metoda aceasta de a trata diferitele probleme, aplicînd calculul probabilităţilor la sisteme alcătuite dintr'un mare număr de molecule, constitue mecanica statistică[1].

Calculul la gazurile perfecte; entropia, valoarea $pV = RT$

Deoarece am stabilit că legea de distribuire a repegiunilor este legea lui Maxwell, putem pleca de la valorile stabilite în teoria cinetică. Dacă *u* e componenta repegiunii *c* pe axa *x*, avem

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{u^2}{\alpha^2}\right)du$$

ca valoarea a probabilităţii ca o moleculă să aibă repegiunea cuprinsă între *u* şi $u + du$. Pentru celelalte două axe, avem expresiuni analoge

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right)dv \quad \text{şi} \quad \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{w^2}{\alpha^2}\right)dw$$

Pentru ca o moleculă să aibă repegiunea *c* şi în acelaşi timp componenta *u* pe *x*, *v* pe *y* şi *w* pe *z*, probabilitatea este

$$\frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\exp\left(-\frac{u^2}{\alpha^2}\right)\exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right)\exp\left(-\frac{w^2}{\alpha^2}\right)dudvdw = \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)dudvdw$$

Dacă $N_1 = \frac{N}{V}$ e numărul de molecule pe cmc., atunci numărul de molecule

[1] Vezi cartea citată a lui Clemens Schaefer, pag. 546 (1921); Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 287 şi 808 (1921).

dintr'un volum elementar $\Delta V = dxdydz$, cari au repegiunea cuprinsă între c şi $c+dc$ este

$$n = N_1 dxdydz \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) dudvdw \qquad (1)$$

Notînd, pentru prescurtare, $d\sigma = dudvdwdxdydz$, avem

$$n \log n = \frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\left[\log\left(\frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\right) d\sigma + d\sigma \log d\sigma\right]$$

Însă $d\sigma$ e infinit de mic; pentru $d\sigma = 0$, avem $d\sigma \log d\sigma = 0$. Din expresiunea precedentă considerăm întîi numai

$$n \log n = \frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \log\left(\frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\right) d\sigma \qquad (2)$$

Entropia gazului perfect este

$$S = C - k\sum n \log n = C - k\int \frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\left(\log \frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2}\right) d\sigma \qquad (3)$$

Integrala va trebui întinsă asupra întregului volum, iar pentru c de la zero la infinit. Avem deci

$$S = C - k\frac{N_1}{\sqrt{\pi^3}} \int \frac{1}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\left(\log \frac{N_1}{\alpha^2\sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2}\right) dudvdw \iiint dxdydz \qquad (4)$$

Integrala triplă dă volumul V; avem apoi $N_1 = \frac{N}{V}$; expresiunea (4) devine

$$S = C - \frac{N}{V}\frac{V}{\sqrt{\pi^3}} k \int \frac{1}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\left(\log \frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2}\right) dudvdw \qquad (5)$$

Terminii care se raportează la un c dat se grupează la un loc şi avem

$$S = C - \frac{kN}{\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty \frac{4\pi c^2}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\left(\log \frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2}\right) dc \qquad (6)$$

Calculul lui S se reduce deci la acel a două integrale

a. $$M=\frac{4kN}{\sqrt{\pi}}\log\frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\int_0^\infty\frac{c^2}{\alpha^2}\exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)d\frac{c}{\alpha}=\frac{4kN}{\sqrt{\pi}}\log\frac{N}{V\alpha\sqrt{\pi^3}}\int_0^\infty x^2\exp\left(-x^2\right)dx$$

Dar

$$\int_0^\infty x^2\exp\left(-x^2\right)dx=\frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

deci

$$\frac{4kN}{\sqrt{\pi}}\log\frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\int_0^\infty x^2\exp\left(-x^2\right)dx=kN\log\frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}}$$

Dezvoltînd-o, avem

$$kN\left(\log\frac{N}{\sqrt{\pi^3}}-\log V-\log\alpha^3\right)=kN\log\frac{N}{\sqrt{\pi^3}}-kN\log V-3kN\log\alpha$$

Notînd cu o constantă

$$K_1=kN\log\frac{N}{\sqrt{\pi^3}}$$

avem

$$M=K_1-kN\log V-3kN\log\alpha$$

b. $$D=\frac{4kN}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{c^4}{\alpha^4}\exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)dc=\frac{4kN}{\sqrt{\pi}}\frac{3}{8}\sqrt{\pi}=\frac{3}{2}kN=K_2$$

Se vede că D e o constantă, pe care o notăm cu K_2. În definitiv,

$$S=C-M+D=C+K_2-K_1+kN\log V+3kN\log\alpha$$

Deoarece $C+K_2-K_1$ e o constantă, o notăm cu C_1 şi avem

$$S=3kN\log\alpha+kN\log V+C_1 \tag{7}$$

Pentru că avem valoarea completă a lui S, trebue la (3) să mai adăugăm

$$k\int \frac{N_1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)d\sigma \log d\sigma = -k\int \frac{N}{V}\frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)d\sigma$$

căci limita lui $d\sigma \log d\sigma$ pentru $d\sigma = 0$ este $-d\sigma = 0$. Valoarea acestei integrale se reduce la o constantă, care intră deci în valoarea lui C_1. Dar energia internă U este dată de

$$U = Nm\frac{c^2}{2} = \frac{3}{2}Nm\frac{\alpha^2}{2}$$

Atunci

$$\log U = \log\frac{3}{4}Nm + \log\alpha^2 = \log\frac{3}{4}Nm + 2\log\alpha \qquad (8)$$

Din (8) scoatem valoarea expresiunii log α, pe care o introducem în (7). Avem

$$S = 3kN\left(\frac{\log U}{2} - \frac{1}{2}\log\frac{3}{4}Nm\right) + kN\log V + C_1 \qquad (9)$$

$$S = \frac{3}{2}kN\log U + kN\log V + C_1 - \frac{3kN}{2}\log\frac{3}{4}Nm \qquad (10)$$

Notînd cu C_2 constantele, avem

$$S = \frac{3}{2}kN\log U + kN\log V + C_2 \qquad (11)$$

Dăm unui gaz perfect căldura dQ; avem

$$dQ = dU + pdV$$

Se ştie că atît

$$dU = dQ - pdV$$

cît şi

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad (12)$$

sînt diferenţiale exacte, pentru procese reversibile. Alegem variabilele T şi V; avem

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \tag{13}$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \tag{14}$$

Ţinînd samă de (12) avem

$$\frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV\right) - p dV \tag{15}$$

Egalînd coeficienţii lui dT şi dV, obţinem

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \tag{16}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right)$$

Derivarea lui (11) dă

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{U} \frac{\partial U}{\partial T} \tag{17}$$

pentru V constant. Ţinînd samă şi de (16), avem

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{U} \frac{\partial U}{\partial T}$$

de unde

$$U = \frac{3}{2} kNT \tag{18}$$

Punem $kN = R$; atunci

$$U = \frac{3}{2} RT$$

adică U e funcţie numai de T; atunci

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

Pentru T = constantă avem din (11)

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{kN}{V} \tag{19}$$

Din (16) şi (19) avem

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) = \frac{kN}{V}$$

care trece în

$$pV = kNT = RT$$

dacă considerăm

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

În sfîrşit, din (18) avem

$$\log U = \log\frac{3}{2}kN + \log T$$

Introducem această valoare în (11), în care facem $kN = R$; avem

$$S = \frac{3}{2}R\log T + R\log V + C_2 + \frac{3}{2}R\log\frac{3}{2}R$$

Dar la gazurile perfecte

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_V = \frac{3}{2}R$$

Atunci, în definitiv

$$S = C_V\log T + R\log V + \text{constantă.}$$

Se vede că plecînd de la $S = k\log W$, ajungem să formulăm la gazurile perfecte expresiunea $pV = RT$, apoi valoarea entropiei şi să demonstrăm că legea de repartiţie a repegiunilor este aceea a lui Maxwell.

Legea de împărţire a energiei

Am arătat[1] că la aceeaşi temperatură forţele vii mijlocii ale moleculelor diferitelor gazuri ideale sînt egale şi că, dacă se amestecă două gazuri de aceeaşi temperatură, această împrejurare nu are nici o influenţă asupra valorii forţelor vii mijlocii ale lor. Se zice că cele două gazuri sînt în echilibru termodinamic. O consecinţă imediată a acestei constatări era legea lui Avogadro. Cu ajutorul ei, am putut formula teoria mişcării browniene a soluţiilor din punct de vedere cinetic. Pentru o moleculă-gr. de gaz perfect, avem

$$pV = RT = \frac{2}{3} N \frac{mc^2}{2}$$

împărţind prin N = constanta lui Avogadro, obţinem, ca valoare a forţei vii mijlocii moleculare la o temperatură T, expresiunea

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} = LT$$

punînd

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N} = L$$

În gazuri, moleculele se mişcă în toate direcţiile; proectînd repegiunea unei molecule pe cele 3 axe, avem

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

ceea ce dă pentru forţa vie mijlocie a tuturor moleculelor gazurilor valoarea

$$\sum \frac{mc^2}{2} = \sum \frac{mu^2}{2} + \sum \frac{mv^2}{2} + \sum \frac{mw^2}{2}$$

Forţa vie totală se compune aşa din 3 părţi, fiecare din acestea referindu-se la cîte o direcţie paralelă cu a axelor de coordonate rectangulare. Proprietăţile gazurilor sînt însă aceleaşi, oricare ar fi direcţia. Atunci trebue să avem

$$\sum \frac{mu^2}{2} = \sum \frac{mv^2}{2} = \sum \frac{mw^2}{2} = \frac{1}{3} \sum \frac{mc^2}{2} = \frac{NLT}{3} = \frac{RT}{2}$$

adică energia se împarte egal pe cele 3 direcţii. Deoarece o moleculă de gaz se poate mişca cu aceeaşi uşurinţă pe oricare din cele 3 direcţii, se zice că ea are 3 grade de libertate şi se vede că, pentru acest caz, la fiecare grad de libertate avem aceeaşi energie, egală cu 1/3 din energia totală.

[1] În *Teoria cinetică*, la pag. 60.

Dar dacă o moleculă nu se poate mişca liber în toate direcţiile, ea ar fi limitată şi în ce priveşte schimbul de energie cu alte molecule. Să ni închipuim, de exemplu, că o moleculă s'ar putea mişca numai pe o direcţie; ea ar putea da şi primi ciocniri numai pe această direcţie şi echilibrul termodinamic, pentru această direcţie, s'ar reduce la egalarea forţelor vii corespunzătoare acestei direcţii. Acesta e cazul unei molecule care ar oscila de o parte şi de alta a unei poziţii de echilibru, cum se întîmplă la corpurile solide. Dacă corpul solid stă în echilibru termodinamic cu un gaz, atunci moleculele, cari se pot mişca într'o direcţie, au numai un grad de libertate şi la echilibrul termodinamic se egalează forţele vii ale gazului şi solidului numai pe această direcţie, aşa că pentru fiecare grad de libertate avem aceeaşi forţă vie. Boltzmann şi Maxwell au generalizat această lege, întinzînd-o şi la cazul corpurilor în rotaţie. Pentru un grad de libertate şi un grad de temperatură, valoarea energiei este pentru mol. gr.

$$\frac{R}{2}\frac{T}{T}=\frac{R}{2}$$

Concluziile ce se scot din această generalizare sînt în bună măsură confirmate de experienţă. La un gaz monoatomic, avem pentru cele 3 grade de libertate valoarea

$$C_V=\frac{3}{2}R=3\text{ cal.},\ C_P=\frac{5}{2}R \text{ şi } \frac{C_P}{C_V}=1,67$$

De fapt, căldura specifică C_V la vapori de mercur, la argon etc. este circa 3, iar $\frac{C_P}{C_V}=1,67.$ Atomii nu au deci mişcări de rotaţie.

Pentru un gaz biatomic, cum ar fi molecula O_2, putem admite că cei doi atomi sînt legaţi unul de altul în chip invariabil. Atunci molecula nu se poate învîrti în jurul unei axe, care coincide cu linia de legătură, pentru că nici atomii nu se pot învîrti în jurul acestei axe; dar molecula se poate învîrti în jurul a două axe perpendiculare între dînsele şi perpendiculare pe linia de unire. În total, o asemenea moleculă are atunci 5 grade de libertate şi

$$C_V=\frac{5}{2}R=4,963\text{ cal.},\text{ iar } C_P=\frac{7}{2}R=6,95\text{ cal.};\ \frac{C_P}{C_V}=\frac{6,95}{4,96}=1,4$$

De fapt, întîlnim valori apropiate nu numai la O_2, ci şi la N_2, H_2 , CO şi HCl.

La o moleculă triatomică cu atomii uniţi solid, putem avea 3 axe de rotaţie, ca la orice corp solid; pe lîngă cele 3 grade de libertate de translaţie avem acum încă 3 datorite rotaţiilor; deci

$$C_V = \frac{6}{2}R = 5{,}955\ \text{cal.},\ C_P = \frac{8}{2}R = 7{,}94\ \text{cal.}\ \text{şi}\ \frac{C_P}{C_V} = 1{,}333$$

cum e cazul la CO_2, vapori de H_2O etc. Există însă şi fapte cari contrazic asemenea calcule. Teoria repartiţiei energiei după gradele de libertate, numită şi legea equipartiţiei energiei, se datorează lui Maxwell, Boltzmann şi Gibbs.

Căldura specifică a corpurilor solide. Teoria quantelor

În privinţa căldurii specifice la corpurile solide, cunoaştem legea lui Dulong şi Petit, după care căldura atomică e o cantitate constantă

$$Ac = 6$$

şi încercarea de a întinde legea la corpurile compuse în stare solidă (Kopp, Regnault, Woestyn). Din punct de vedere teoretic, chestiunea fu studiată de Boltzmann. În corpurile solide, admitem că atomii ori părţi de atomi se mişcă circular în jurul unor centre fixe, din cari pornesc puterile de atracţie. O asemenea mişcare circulară într'un plan echivalează, cum ştim, cu două mişcări oscilatoare perpendiculare. Atunci putem admite că forţa de atracţie este proporţională cu distanţa Ar. Pe de altă parte, dacă în mişcarea circulară repegiunea este u, forţa centripetă, la distanţa ρ de centru, este egală cu $\frac{mu^2}{\rho}$; deoarece forţa centripetă este identică cu cea centrală de atracţie, avem pentru $r = \rho$

$$\frac{mu^2}{\rho} = A\rho$$

sau

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{A\rho^2}{2} \qquad (1)$$

Părţile cari oscilează se numesc oscilatori. Puterea care atrage un asemenea oscilator, aflător la distanţa r, este Ar; dacă oscilatorul se îndepărtează cu dr, lucrarea mecanică executată contra lui Ar este $Ardr$ şi, pentru a duce oscilatorul de la centru la $r = \rho$, lucrarea mecanică executată este

$$\int_0^\rho Ardr = \frac{A\rho^2}{2} \tag{2}$$

Această lucrare mecanică necesită o energie absorbită, care se păstrează în sistem ca energie potenţială. La un corp solid, energia oscilatorilor este de două feluri: actuală, $\frac{mu^2}{2}$, şi potenţială, $\frac{A\rho^2}{2}$; relaţia (1) arată că aceste două feluri de energii sînt egale; atunci energia totală a unui oscilator este

$$\frac{mu^2}{2} + \frac{A\rho^2}{2} = mu^2 \tag{3}$$

adică este îndoitul energiei cinetice.

Pe o direcţie dată, cînd corpul solid e în echilibru termodinamic cu un gaz, avem pentru 1° ca energie actuală a unui atom gr. valoarea $R/2$, iar pentru energia totală R; pentru cele 3 direcţii în cari se pot mişca oscilatorii, valoarea energiei pentru 1° va fi deci $3R = 6$ cal. În modul acesta, Boltzmann explică legea lui Dulong şi Petit. Cum ştim, legea se aplică cu atît mai bine, cu cît temperatura e mai înaltă. La temperaturi joase, căldurile atomice ale corpurilor solide scad simţitor, apropiindu-se de zero. Tabloul următor (Vigneron, pag. 171, anul 1924) arată acest lucru.

T °K	Al	C	Cu	Pb	Si	Ag	Na
20	0,07	0,00	0,11	2,62	0,03	0,39	-
60	1,43	0,018	1,90	5,45	0,68	3,37	4,01
100	3,01	0,084	3,94	5,86	1,78	4,76	5,27
140	4,12	0,222	4,93	5,96	2,60	5,37	5,83

Explicaţia lui Boltzmann nu mai este satisfăcătoare, ci pentru a explica variaţiile acestea ale căldurii atomice, Einstein se foloseşte de teoria dată de Planck, numită teoria quantelor. Pentru a expune această teorie, vom căuta întîi să găsim legea după care se face distribuirea energiei la oscilatorii din corpurile solide. Vom urma în acest scop drumul indicat de Maxwell la gazuri[1]. Acolo e vorba numai de energia actuală; la oscilatorii dintr'un plan

[1] *Teoria cinetică*, pag. 90-81.

avem a face cu energia totală, care este, cum am văzut mai sus, de două ori mai mare decît cea actuală.

Notăm cu E energia totală a unui oscilator în plan. Componentele ei pe cele trei axe fiind E_1, E_2 şi E_3, avem

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \tag{1}$$

Admitem că probabilitatea ca o moleculă să aibă energia E_1 pe o direcţie este funcţie numai de E_1 şi deci este dată de

$$f(E_1)dE_1$$

Din cauza simetriei mişcărilor, avem aceeaşi funcţie şi pentru celelalte două axe. Probabilitatea ca o moleculă să aibă, în acelaşi timp, energia E_1 pe axa x, E_2 pe y şi E_3 pe z este dată de

$$f(E_1)f(E_2)f(E_3)dE_1dE_2dE_3 = LdE_1dE_2dE_3$$

L e o cantitate constantă, independentă de direcţie; pentru un E dat, avem atunci

$$L = f(E_1)f(E_2)f(E_3) = \text{constant} \tag{2}$$

Diferenţiarea lui (1) şi (2) conduce la

$$dE = dE_1 + dE_2 + dE_3 = 0 \tag{3}$$

şi

$$f'(E_1)f(E_2)f(E_3)dE_1 + f'(E_2)f(E_1)f(E_3)dE_2 + f'(E_3)f(E_1)f(E_2)dE_3 = 0 \tag{4}$$

ceea ce se poate încă scrie

$$\frac{f'(E_1)}{f(E_1)}dE_1 + \frac{f'(E_2)}{f(E_2)}dE_2 + \frac{f'(E_3)}{f(E_3)}dE_3 = 0 \tag{5}$$

Înmulţim (3) cu o constantă λ şi adunăm rezultatul obţinut cu (5) (metoda Bézout).

$$\left(\frac{f'(E_1)}{f(E_1)}+\lambda\right)dE_1 + \left(\frac{f'(E_2)}{f(E_2)}+\lambda\right)dE_2 + \left(\frac{f'(E_3)}{f(E_3)}+\lambda\right)dE_3 = 0$$

Expresiunea aceasta trebue să fie satisfăcută oricare ar fi dE_1, dE_2, ...; atunci

$$\left(\frac{f'(E_1)}{f(E_1)}+\lambda\right)=\left(\frac{f'(E_2)}{f(E_2)}+\lambda\right)=\left(\frac{f'(E_3)}{f(E_3)}+\lambda\right)=0$$

sau

$$\frac{f'(E_1)}{f(E_1)}dE_1=-\lambda dE_1$$

Integrarea acestei expresiuni conduce la

$$\log f(E_1)=-\lambda\, E_1+\log\alpha$$

notînd cu $\log\alpha$ constanta de integrare. Dar atunci

$$f(E_1)=\alpha\exp(-\lambda E_1)$$

Tot aşa,

$$f(E_2)=\alpha\exp(-\lambda E_2)$$

adică probabilitatea ca un oscilator să aibă într'un plan energia E este dată de formula

$$A\exp(-\lambda E)dE$$

unde A şi λ sînt constante, cari urmează să fie determinate. Numărul oscilatorilor cari au energia E pentru o mol. gr. este

$$a=NA\exp(-\lambda E)dE$$

unde N este constanta lui Avogadro; energia acestor a oscilatori este deci

$$aE=NAE\exp(-\lambda E)dE$$

şi energia totală a celor N oscilatori este

$$W=\sum_0^{\infty}A\,NE\exp(-\lambda E)dE \qquad (6)$$

iar numărul lor este

$$N=\sum_0^{\infty}A\,N\exp(-\lambda E)dE \qquad (7)$$

Calcularea sumelor din (6) şi (7) se poate face admiţînd mai întîi că variaţia de energie de la o moleculă la alta se face în chip continuu, aşa că se pot absorbi ori emite orice cantităţi de energie, oricît de mici. Atunci sumele devin integrale şi avem astfel

$$W = \int_0^\infty ANE \exp(-\lambda E) dE$$

şi

$$N = \int_0^\infty AN \exp(-\lambda E) dE$$

Pentru un oscilator atunci, energia mijlocie este

$$W_1 = \frac{W}{N} = \frac{\int_0^\infty E \exp(-\lambda E) dE}{\int_0^\infty \exp(-\lambda E) dE}$$

Avem

$$\int E \exp(-\lambda E) dE = \frac{1}{\lambda} \int E \exp(-\lambda E) d\lambda E = \frac{1}{\lambda} \int E d(-\exp(-\lambda E))$$

Integrarea prin părţi dă

$$\frac{1}{\lambda} \int_0^\infty E d(-\exp(-\lambda E)) = \frac{1}{\lambda} (-E \exp(-\lambda E))_0^\infty + \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty \exp(-\lambda E) dE = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty \exp(-\lambda E) dE$$

ceea ce dă pentru W_1 valoarea

$$W_1 = \frac{1}{\lambda} \frac{\int_0^\infty \exp(-\lambda E) dE}{\int_0^\infty \exp(-\lambda E) dE} = \frac{1}{\lambda}$$

Pentru N oscilatori într'un atom gr. avem, pentru un plan

$$W' = NW_1 = \frac{N}{\lambda}$$

şi pentru cele 3 planuri

$$W = 3NW_1 = \frac{3N}{\lambda}$$

Pentru determinarea valorii lui λ, considerăm faptul că la temperaturi mai înalte decît cea ordinară se aplică legea lui Dulong şi Petit; atunci, după Boltzmann, avem

$$W = 3RT$$

şi prin urmare

$$\frac{3N}{\lambda} = 3RT$$

ceea ce dă pentru λ valoarea

$$\lambda = \frac{N}{RT} \qquad (8)$$

Aceasta însamnă că probabilitatea ca o moleculă să aibă energia între E şi $E + dE$ este dată de

$$A \exp\left(-\frac{NE}{RT}\right) dE \qquad (9)$$

care este legea de repartiţie utilizată de Einstein pentru energia oscilatorilor din corpurile solide. Metoda aceasta pentru determinarea constantei λ a putut să fie întrebuinţată, căci ea conţine consideraţiile lui Boltzmann, cari se razămă pe variaţia continuă a energiei.

Dar am văzut că pentru temperaturi joase experienţa contrazice concluziile lui Boltzmann. Einstein ia ca punct de plecare teoria lui Planck şi admite atunci că variaţiile de energie nu se fac în chip continuu, ci că un oscilator poate absorbi energia sub forma unor cantităţi fixe, numite quante de energie. Aşa dacă notăm cu ε o asemenea cantitate fixă de energie, oscilatorul poate absorbi ori ε, ori 2ε, ori 3ε etc. Şi tot aşa, poate emite numai ε ori 2ε, 3ε etc. întocmai după cum materia cînd intră în reacţii chimice se combină prin quante de materie ori atomi. Ipoteza aceasta introdusă de Planck în ştiinţă e cunoscută sub numele de teoria quantelor. Introducerea ei în ştiinţă însamnă întinderea ipotezei atomice la energie. La început, Planck a admis că atît

emisiunea, cît şi absorbirea de energie se face prin quante. Mai tîrziu, el a arătat că putem să ne dăm samă de fenomene, admiţînd că numai emisiunea se face discontinuu, pe cînd absorbţiunea poate să se facă în chip continuu.

Utilizînd deci ipoteza lui Planck, Einstein arată că calcularea sumelor (6) şi (7) nu se mai poate face prin integrale, ci trebue să admitem că repartiţia energiilor se face prin quante; moleculele au energiile

$$0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon \text{ etc.}$$

Atunci

$$dE = \varepsilon$$

În acest caz,

$$W_1 = \frac{\sum AENe^{-\lambda E} dE}{\sum ANe^{-\lambda E} dE} = \frac{\sum Ee^{-\lambda E} dE}{\sum e^{-\lambda E} dE}$$

devine

$$W_1 = \frac{\varepsilon e^{-\lambda\varepsilon}\varepsilon + 2\varepsilon e^{-2\lambda\varepsilon}\varepsilon + 3\varepsilon e^{-3\lambda\varepsilon}\varepsilon + \dots}{\varepsilon + e^{-\lambda\varepsilon}\varepsilon + e^{-2\lambda\varepsilon}\varepsilon + e^{-3\lambda\varepsilon}\varepsilon + \dots}$$

sau

$$W_1 = \varepsilon e^{-\lambda\varepsilon} \frac{1 + 2e^{-\lambda\varepsilon} + 3e^{-2\lambda\varepsilon} + \dots}{1 + e^{-\lambda\varepsilon} + e^{-2\lambda\varepsilon} + \dots} = \varepsilon e^{-\lambda\varepsilon}\left(1 + e^{-\lambda\varepsilon} + e^{-2\lambda\varepsilon} + \dots\right)$$

sau încă

$$W_1 = \varepsilon e^{-\lambda\varepsilon} \frac{1}{1 - e^{-\lambda\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\lambda\varepsilon} - 1}$$

Cu

$$\lambda = \frac{N}{RT}$$

avem

$$W_1 = -\frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{N\varepsilon}{RT}\right) - 1}$$

După Planck, quanta de energie ε atîrnă de frequenţa ν, avem

$$\varepsilon = h\nu$$

unde h este cunoscuta constantă a lui Planck; Einstein pune

$$\frac{N\varepsilon}{RT} = \frac{\beta\nu}{T}$$

ceea ce dă

$$\varepsilon = \frac{\beta R}{N}\nu$$

Cu această notaţie, avem pentru energia unui oscilator într'un plan

$$W_1 = \frac{R}{N}\frac{\beta\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)-1}$$

iar pentru 3 planuri

$$W_1' = \frac{3R}{N}\frac{\beta\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)-1}$$

ceea ce dă pentru un atom gr. sau N oscilatori o energie

$$E = NW_1' = 3R\frac{\beta\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)-1} \qquad (10)$$

Căldura specifică este

$$C = \frac{dE}{dT} = 3R\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)-1\right)^2} \qquad (11)$$

Această expresiune devine zero pentru $T = 0$ şi atinge limita $3R$ pentru $T = \infty$. Formula (10) poate fi obţinută din consideraţii statistice, introducînd noţiunea de quante de energie, ε[1]. Considerăm un atom gr. de element solid la 0°

[1] Grimsehl, *Fizica*, pag. 526 (1921).

absolut. Dăm substanței energia E sub formă de P quante pe o direcție

$$E = P\varepsilon$$

Cele P quante se repartizează între cei N oscilatori, aşa ca să avem mişcarea cea mai dezordonată, adică starea cea mai probabilă. Dacă cele P quante s'ar adăuga unui singur oscilator, am avea N posibilități, dîndu-le pe rînd la fiecare oscilator. Dacă împărțim însă acestea aşa ca $(P\text{-}1)\varepsilon$ să fie la un oscilator şi ε la altul, numărul de combinații posibile e cu mult mai mare. Numărul tuturor posibilităților de repartizare e acel al combinațiilor de repartiție a N elemente cîte P, adică

$$W = \frac{(N+P-1)!}{P!(N-1)!}$$

Deoarece N şi P sînt foarte mari, putem lăsa la o parte pe 1 şi avem

$$W = \frac{(N+P)!}{P!N!} \qquad (12)$$

Atunci

$$S = k \log W$$

tinde spre un maximum. Dacă schimbăm energia E cu cantitatea de căldură $dQ = dE$, avem

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} = kd\log W$$

ceea ce dă

$$\frac{k\,d\log W}{dE} = \frac{1}{T} \qquad (13)$$

Dar variația de energie dE se face numai prin variația numărului de quante

$$dE = \varepsilon\, dP$$

Atunci

$$\frac{d\log W}{dE} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{d\log W}{dP} = \frac{1}{kT}$$

Dar

$$\log W = \log(N+P)! - \log P! - \log N!$$

Aplicarea formulei lui Stirling dă

$$\log W = (N+P)\log(N+P) - P\log P - N\log N$$

lăsînd la o parte din dezvoltare constanta 1, mică față de log$N$ și log(N+P). Pentru derivare, observăm că N e o constantă:

$$\frac{d\log W}{dP} = \log(N+P) - \log P = \log\frac{N+P}{P} = \frac{\varepsilon}{kT} \tag{14}$$

și

$$\frac{d\log W}{dE} = \frac{1}{\varepsilon}\log\frac{N+P}{P} = \frac{1}{kT} \tag{15}$$

Asta însamnă că

$$\frac{N+P}{P} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

sau

$$\frac{P}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) - 1} \tag{16}$$

Cum $E = P\varepsilon$, se vede că

$$E = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) - 1} \tag{17}$$

Dar am văzut că $R = kN$; atunci

$$E = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{N\varepsilon}{RT}\right) - 1} \tag{18}$$

Punînd cum face Einstein

$$\frac{N\varepsilon}{R} = \beta\nu$$

şi ţinînd samă că la un corp solid avem oscilatori pe 3 direcţii, formula (18) trece imediat în formula (10). Formula

$$C = 3R\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1\right)^2}$$

care dă variaţia căldurei atomice a corpurilor solide cu temperatura arată că, la $T = 0$, avem $C = 0$. Măsurători de călduri specifice, duse pînă la 180 K, temperatura hidrogenului care ferbe, au arătat că valorile lui C calculate nu corespund complet celor observate. Aşa la Cu, cu $\beta\nu = 240$ avem

T	C (obs.)	C (calc.)
88	3,38	3,31
34,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

Formula lui Einstein redă numai aproximativ curba căldurilor atomice. De aceea, Nernst şi Lindemann modificară formula[1].

În referinţa anterioară se arată şi metoda lui Rubens, „a rămăşiţelor de raze", pentru determinarea lui ν; $\beta = 4{,}77 \cdot 10^{-11}$. Unele substanţe luminate cu lumină albă reflectează unele radiaţii, cu mai multă intensitate decît pe altele; acele raze care sînt mai puternic reflectate sînt şi mai puternic absorbite cînd trec prin corp, din cauza rezonanţei dintre dînsele şi oscilatorii corpului solid. Avem aşa mijlocul direct pentru determinarea lui ν la o substanţă, lăsînd să

[1] În această privinţă vezi Nernst, *Chimia teoretică*, pag. 283 (1921), precum şi H. Vigneron, pag. 174-176 (1924).

cadă lumina albă intensă pe o suprafaţă plană a solidului ce-l studiem, apoi fasciculul reflectat pe o a doua din acelaşi solid şi aşa mai departe; determinînd radiaţiile cari rămîn, avem pe ν. Aceasta e radiaţia selectivă, dînd frequenţa proprie a corpului. Acestea se găsesc în infraroş. Aceste frequenţe sînt caracteristice corpului. Pentru elemente, ele variază de la $0{,}34 \cdot 10^{12}$ (pentru neon lichid), pînă la $31{,}7 \cdot 10^{12}$ (pentru diamant).

O altă formulă care redă bine valorile lui C la temperaturi joase este a lui Debye[1]. Energia unui corp solid este dată de

$$E = aT^4$$

şi căldura specifică

$$c = \frac{dE}{dT} = 4aT^3$$

Teoria quantelor şi gazurile

Pentru completarea chestiunii, redăm aici cîteva consideraţii, aşa cum le-a dezvoltat Perrin în *Les atomes*. Am văzut că la gazurile perfecte căldura specifică molară calculată cu ajutorul teoriei cinetice este

$$C_V = \frac{3}{2}R = 3\,\text{cal}$$

şi că pentru

$$C_P = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

ceea ce dă

$$K = \frac{C_P}{C_V} = 1{,}67$$

La argon monoatomic, se constată experimental pentru C_V valoarea de 2,198 cal., constantă pînă la vreo 3000°. Tot aşa şi la vaporii de Hg. Asta însamnă atunci că gazurile monoatomice, din acest punct de vedere, se asamănă cu cele perfecte şi că la dînsele căldura comunicată se transformă numai în mişcări de translaţie ale atomilor şi că aceştia nu au mişcări de rotaţie[2]. Am mai arătat cum se pot calcula căldurile specifice la gazurile biatomice, triatomice etc.

---

[1] Vezi Nernst, *cartea citată*, pag. 277-278 (1921).
[2] Vezi pag. 43 (n. a.); în ediţia de faţă, pag. 63 (n. ed.).

Asemenea calcule au fost făcute de Boltzmann, care a arătat că se obţin valori cari atîrnă de ipoteza ce o facem, cu privire la legăturile atomilor în moleculă.

Pentru H_2 trebue să avem $C_V = 3\text{cal.}$ cel puţin. Dar Eucken a găsit pentru H_2 valoarea $C_V = 3\text{cal.}$ la $T = 80°$ absolut. Din punct de vedere teoretic, chestiunea aceasta nu-i complet elucidată. Am văzut că la temperaturi joase gazurile monoatomice ar suferi o degenerare (Entartung), aşa că nu se mai supun la legile gazurilor perfecte[1]. Voim acum să vedem ce consecinţe putem trage din concluzia că atomii n'au mişcări de rotaţie.

Pentru un atom am avea ca valoare a energiei de rotaţie

$$\frac{\omega^2}{2}\sum mr^2 = \frac{\omega^2}{2}I$$

$\sum mr^2 = I$ fiind momentul de inerţie al atomului. Dacă atomul ar face v rotaţii pe secundă, am avea

$$\omega = 2\pi v$$

şi deci energia ar fi

$$I\frac{\omega^2}{2} = 2\pi^2 v^2 I \qquad (1)$$

Dar energia se comunică prin quante. Atunci am avea

$$2\pi^2 v^2 I = p h v \qquad (2)$$

ceea ce dă pentru frequenţă valoarea

$$v = p\frac{h}{2\pi^2 I} \qquad (3)$$

Dacă se aplică teoria quantelor, ar trebui ca frequenţa să varieze după formula (3), în care vom da lui p valorile întregi 1, 2, 3,... Cea mai mică frequenţă ce ar avea-o un atom ar fi pentru $p = 1$.

$$v = \frac{h}{2\pi^2 I} \qquad (4)$$

Atomii nu pot avea atunci orice frequenţă. Perrin consideră argonul la $T = 3000°$. Moleculele au aici o energie de translaţie aşa de mare, încît ar fi

[1] Nernst, pag. 287.

posibil ca să se comunice energie de rotaţie prin ciocniri. Dar, deoarece şi la această temperatură $C_V = 2{,}98$ cal., însamnă că nici aici n'avem mişcări de rotaţie, adică energia de translaţie e mai mică decît quanta minimă necesară rotaţiei. Cîteva date numerice vor permite să tragem concluzii importante din această constatare.

Quanta minimă de energie este $h\nu$; cu valoarea

$$h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}$$

a constantei lui Planck, avem următoarele valori ale quantei de energie $h\nu$

roş	ultraviolet	raze X
$\lambda = 760\ \mu$	$100\ \mu$	$0{,}1\ \mu$
$\nu = 0{,}04 \cdot 10^{16}$	$0{,}3 \cdot 10^{16}$	$300 \cdot 10^{16}$
$h\nu = 0{,}26 \cdot 10^{-11}$	$195 \cdot 10^{-11}$	$1950 \cdot 10^{-11}$ ergi

Cum se vede, $h\nu$ creşte răpede cu ν. Din

$$U = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \cdot 8{,}317 \cdot 10^{7} \cdot 3000$$

avem pentru o moleculă-gr. de argon

$$U = 37 \cdot 10^{10}$$

Constanta lui Avogadro fiind $N = 68 \cdot 10^{22}$, avem pentru energia medie de translaţie a unui atom valoarea

$$\frac{U}{N} = \frac{37 \cdot 10^{10}}{68 \cdot 10^{22}} = \frac{1}{2}10^{-12}$$

Se vede că energia aceasta este mai mică decît $h\nu = 0{,}26 \cdot 10^{-11}$ pentru roş. Această energie nu poate fi mai mare decît quanta minimă de rotaţie. Această cerinţă e sigur îndeplinită, cînd admitem că energia de translaţie este mai mică decît jumătate din quanta minimă de rotaţie

$$\frac{1}{2}10^{-12} < \frac{1}{2}h\nu$$

Valoarea constantei lui Planck o luăm, în număr rotund,

$$h = 6 \cdot 10^{-27}$$

Atunci

$$\frac{1}{2}10^{-12} < 6\cdot 10^{-27}\nu$$

ceea ce arată că valoarea minimă a frequenţei ar fi dată de

$$\nu > \frac{1}{12}10^{15}$$

sau

$$\nu > \frac{1}{1,2}10^{14}$$

sau rotund

$$\upsilon > 10^{14}$$

Cum putem aprecia momentul de inerţie I ? Am admis

$$\frac{1}{2}10^{-12} < \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

Dar ţinînd samă de

$$\nu = \frac{h}{2\pi^2 I}$$

Avem

$$h\nu = \frac{h^2}{2\pi^2 I} \tag{6}$$

şi deci, ţinînd samă de (5) şi (6)

$$\frac{1}{2}10^{-12} < \frac{1}{2}\frac{h^2}{2\pi^2 I}$$

ceea ce face

$$I < \frac{36}{2\pi^2}10^{-54}\cdot 10^{12}$$

sau

$$I < \frac{18}{\pi^2}10^{-43}$$

Atunci sigur că

$$I < 2\cdot 10^{-42}$$

Un atom de formă sferică de diametru *d* are momentul de inerţie

$$I = \frac{2}{5} m \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{md^2}{10}$$

Atunci

$$\frac{md^2}{10} < 2 \cdot 10^{-42}$$

Argonul are pondul atomic 40; masa unui atom de argon e deci de 40 de ori mai mare decît a unui atom de H, la care avem masa

$$\frac{1}{68 \cdot 10^{22}} = 1{,}5 \cdot 10^{-24}$$

La argon deci

$$m = 40 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-24}$$

şi deci

$$d^2 < \frac{20 \cdot 10^{-42}}{40 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-42}}$$

sau

$$d^2 < 0{,}33 \cdot 10^{-18}$$

sau

$$d < 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

Cum vedem, pentru frequenţă se calculează, pe baza teoriei quantelor, un număr extraordinar de mare, $\nu > 10^{14}$, iar pentru diametru un număr extraordinar de mic, cu mult mai mic decît cel calculat pe baza teoriei cinetice, de circa $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm.

După Perrin, la atomi avem două feluri de raze: raza de ciocnire ori de protecţie, aşa cum e dată de teoria cinetică, şi o alta reală, care la argon e de 50 ori mai mică decît cea de ciocnire. Un model atomic va trebui să ţie samă de aceste constatări.

Quanta minimă de rotaţie fiind foarte mare, energia de translaţie nu

poate comunica o asemenea cantitate de energie şi deci atomii nu pot avea mişcări de rotaţie apreciabile. Nernst[1] exprimă părerea că energia de rotaţie e aşa de mică, încît nu contribuie la creşterea căldurii atomului.

Măsura afinităţii chimice. Principiul lui Van't Hoff

Constatarea făcută, că procesele chimice cari au loc de la sine ar putea fi utilizate pentru a ni da lucrarea mecanică exterioară, a fost punctul de plecare pentru stabilirea unei metode noi pentru exprimarea numerică a afinităţii chimice. Încă de mult chimiştii dăduseră numele de afinitate chimică la puterile chimice cari determină combinarea atomilor, deşi asupra naturii acestei puteri nu se putea spune nimic. Ni amintim că Bergmann ş'a arătat convingerea că se va putea exprima numeric valoarea acestei afinităţi, fără să fi reuşit totuşi să rezolve problema. Deoarece puterea aceasta a fost rînd pe rînd identificată cînd cu atracţia universală (Berthollet şi contimporanii lui), cînd cu puterile electrice (Berzelius) etc., chimiştii au căutat în urmă să fixeze condiţiile experimentale în cari afinitatea chimică se exercită, renunţînd la cercetarea naturii acestei puteri. Aşa s'a studiat influenţa maselor în reacţiile chimice.

În termochimie, am studiat prima încercare de a fixa numeric valoarea afinităţii chimice prin căldura dezvoltată; am expus acolo aşa-numitul principiu al lucrării mecanice maxime (Berthelot). Deoarece afinitatea era măsurată prin căldura dezvoltată, numirea de „principiu al lucrării mecanice maxime" e nepotrivită. Am arătat acolo şi obiecţiile aduse acelui principiu: existenţa de reacţii endotermice, precum şi faptul că prin acţiunea maselor putem conduce o reacţie atît într'o direcţie, cît şi în alta, plecînd de la echilibrul chimic. Am mai arătat că acel principiu nu se împacă cu starea echilibrelor chimice, cari după concepţia actuală sînt echilibre dinamice.

Pentru măsurarea afinităţii chimice şi exprimarea ei numerică, Van't Hoff a propus o nouă metodă, care corespunde numirei de „principiu al lucrării mecanice maxime". Deoarece odată cu reacţia chimică, care are loc de la sine, putem totdeauna cîştiga lucrare mecanică exterioară, Van't Hoff s'a întrebat dacă lucrarea aceasta mecanică exterioară n'ar fi un caracter sigur al

[1] La pag. 287.

reacţiilor chimice. Ori de cîte ori se produce lucrare mecanică exterioară odată cu reacţia chimică, afinitatea trebue să învingă o rezistenţă exterioară π. Cînd π este mai mic şi lucrul mecanic exterior este mic. Lucrarea mecanică este cum ştim maximă, cînd între puterea interioară - afinitatea - şi rezistenţa π avem aproape egalitate. De aici a scos Van't Hoff încheerea că lucrarea mecanică exterioară maximă[1], ce am putea-o obţine odată cu reacţia chimică, ar fi o măsură a afinităţii chimice.

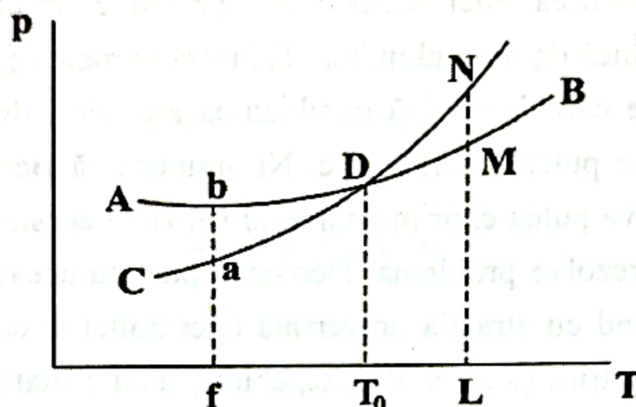


Fig. 25

Cîteva exemple vor concretiza ideea lui Van't Hoff. Ne vom raporta la schimbările de stare. În fig. 25, curba AB reprezintă variaţia tensiunii de vapori a unui corp lichid cu temperatura şi curba CD, aceea a tensiunii de vapori a corpului solid. La temperatura corespunzătoare punctului D, lichidul şi solidul au aceeaşi tensiune de vapori: T_0 e temperatura de topire a corpului. La această temperatură, solidul şi lichidul sînt în echilibru. Să scoborîm temperatura cu ΔT; din figură se vede că în acest caz lichidul are o tensiune de vapori f_b, mai mare decît a solidului, f_a. Se ştie că lichidul trece atunci în stare solidă mînat de o cauză, care este afinitatea acestei schimbări. Dar odată cu această trecere, putem obţine lucrare mecanică exterioară şi valoarea ei maximă o avem uşor, pentru o mol. gr., prin distilare izotermă

$$RT \log \frac{f_b}{f_a} = RT \log \frac{p'}{p}$$

---

[1] La procese izoterme şi reversibile, aceasta e identică cu variaţia energiei libere F, Nernst, pag. 777 (1921).

Dacă din contra rîdicăm temperatura cu ΔT (linia LMN), atunci solidul are tensiunea de vapori mai mare decît a lichidului, LN>LM . De data asta solidul se topeşte, adică are loc schimbarea solid⟶lichid. Odată cu aceasta, am putea obţine afinitatea schimbării, calculînd lucrarea mecanică exterioară

$$RT\log\frac{LN}{LM}$$

pentru o moleculă-gr. Se vede, din aceste exemple, că îndată ce schimbăm condiţiile, de la sine sistemul se pune în mişcare şi dispare faza care are tensiunea de vapori mai mare; în acelaşi timp, prin dispozitive potrivite, putem obţine lucrare mecanică exterioară, iar pe cea maximă o putem calcula. Temperatura de topire corespunzătoare lui D este temperatura de trecere de la solid la lichid, ori de la lichid la solid. Punctul D se numeşte punct de trecere. Figura de mai sus se poate aplica şi altui caz. CD este, de exemplu, curba tensiunii de vapori a sulfului octaedric (ortorombic), pe cînd DB a celui prismatic (clinorombic); şi acum D e punct de trecere. La temperatura de trecere, T = 368,4°K sau t = 95,4°C, cele două feluri de sulf pot exista în acelaşi timp în stare de echilibru. Sub această temperatură trece sulful prismatic în octaedric; deasupra trece sulful octaedric în prismatic, adică dispare totdeauna forma cu tensiune de vapori mai mare. În acelaşi timp, pentru o moleculă-gr., am putea obţine lucrare mecanică exterioară, a cărei valoare maximă

$$A=RT\log\frac{p'}{p}$$

ar măsura afinitatea cu care o formă de sulf trece în cealaltă. La punctul de trecere $A=0$. Principiul lui Van't Hoff permite să prevedem reacţiile chimice, prin aceea că putem obţine lucrare mecanică exterioară şi în acelaşi timp exprimăm numeric afinitatea. Calculul lucrării mecanice exterioare maxime nu-i însă totdeauna posibil: el se poate face în unele cazuri mai simple, dar în alte cazuri nu avem la îndămînă toate datele numerice pentru a-l putea efectua. Am văzut, de exemplu, că putem calcula la gazuri lucrarea mecanică exterioară şi cu ajutorul formulei

$$A=RT\log K$$

unde K e constanta izotermei de reacţiune. Valoarea aceasta a lui K s'ar putea determina din izocora de reacţie

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

prin integrare. Dar aceasta ar introduce o constantă arbitrară. În acest stadiu se găsea chestiunea cînd Nernst şi-a pus problema determinării lui A din datele termochimice. Această problemă alcătuieşte teoremul căldurii.

Teoremul căldurii

Combinînd legea I a termodinamicei $A + U = Q$ cu legea a II-a

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

obţinem

$$A = Q - U = -U + T\frac{dA}{dT}$$

Dar $-U$ e variaţia energiei interioare exprimate termodinamic. Să o exprimăm termochimic şi să o notăm cu $L = -U$. Atunci avem

$$A = L + T\frac{dA}{dT} \qquad (1)$$

Experimental putem determina valoarea lui L la diferite temperaturi şi putem deci exprima variaţia lui L în funcţie de T printr-o formulă

$$L = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots \qquad (2)$$

Relaţia (1) trece atunci în

$$A = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots + T\frac{dA}{dT} \qquad (3)$$

Expresiunea (3) arată că ar fi posibil să avem pe A în funcţie de T prin integrarea equaţiei diferenţiale (3). În acest scop ne servim de o funcţie auxiliară H, supusă condiţiunii

$$A = TH \qquad (4)$$

Atunci

$$\frac{dA}{dT}=H+T\frac{dH}{dT} \tag{5}$$

Ţinînd samă de (5), expresiunea (3) devine

$$A=\alpha+\beta T+\gamma T^2+\dots+TH+T^2\frac{dH}{dT} \tag{6}$$

Ţinînd samă de (4), avem

$$\frac{dH}{dT}=-\frac{\alpha}{T^2}-\frac{\beta}{T}-\gamma-\delta T\dots$$

care integrată conduce la

$$H=\frac{\alpha}{T}-\beta\log T-\gamma T-\frac{\delta T^2}{2}\dots+C$$

şi atunci

$$A=TH=\alpha-\beta T\log T-\gamma T^2-\frac{\delta T^3}{2}\dots+CT \tag{7}$$

Odată cu (7) trebue considerată şi expresiunea lui L dată în (2)

$$L=\alpha+\beta T+\gamma T^2+\delta T^3+\dots \tag{8}$$

Din (7) şi (8) deducem

$$\frac{dA}{dT}=C-\beta\log T-\beta-2\gamma T-\frac{3}{2}\delta T^2\dots \tag{9}$$

şi

$$\frac{dL}{dT}=\beta+2\gamma T+3\delta T^2+\dots \tag{10}$$

Am văzut că pentru un proces izoterm, variaţia de entropie cînd un sistem trece dintr-o stare 1 în alta 2 este

$$\frac{dA}{dT}=S_2-S_1 \tag{11}$$

Entropiile S_2 şi S_1 pentru sisteme în echilibru au valori finite. Atunci şi dA/dT este finită. Pentru $T=0$, expresia (9) dă pentru dA/dT o valoare

infinită; atunci trebue să avem numaidecît $\beta = 0$. Pe de altă parte, am văzut că variaţia căldurii de reacţie cu temperatura este dată de

$$\frac{dL}{dT} = \sum c \tag{12}$$

unde c sînt căldurile specifice ale corpurilor sistemului în vecinătatea lui zero absolut. Condiţia $\beta = 0$ transformă expresiunile (9) şi (10) în

$$\frac{dA}{dT} = C - 2\gamma T - \frac{3}{2}\delta T^2 \ldots \tag{13}$$

$$\frac{dL}{dT} = 2\gamma T + 3\delta T^2 + \ldots \tag{14}$$

iar valorile lui A şi L devin

$$A = \alpha - \gamma T^2 - \frac{\delta}{2} T^3 \ldots + CT \tag{15}$$

$$L = \alpha + \gamma T^2 + \ldots \tag{16}$$

Să numim cu A_0 şi L_0 valorile ce le iau A şi L la zero absolut. Se vede atunci că pentru $T = 0$ avem pe de o parte

$$A_0 = L_0 = \alpha \tag{17}$$

iar pe de alta

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = C \tag{18}$$

Expresiunea

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0$$

alăturată de (12), arată că trebue să avem $\sum c = 0$.

Teoria quantelor şi experienţele din ultimile timpuri au arătat că la corpurile solide căldurile specifice scad cu temperatura şi că tind să devie zero pentru zero absolut. În conformitate cu aceste vederi şi cu teoria cinetică (la zero absolut încetează orice mişcare de translaţie a moleculelor), la zero absolut corpurile îmbracă toate forma solidă. Atunci în $\sum c$ pentru fiecare

corp avem $c = 0$ şi $\sum c = 0$.

Nernst consideră atunci mai de aproape rezultatele obţinute şi se foloseşte de dînsele în chipul următor: deoarece pentru $T = 0$ avem $A = L_0$, asta însamnă că la zero absolut afinitatea măsurată prin A_0 se poate măsura şi prin L_0, adică principiul lui Berthelot se aplică la zero absolut. Împrejurarea că acest principiu se aplică cu atît mai des, cu cît temperatura este mai joasă, o consideră Nernst că nu-i ceva întîmplător, ci că am avea în faţa noastră o lege naturală. El generalizează această constatare experimentală rindicînd-o la rangul unei legi, pe care o exprimă în felul următor: în vecinătatea lui zero absolut afinitatea se măsoară tot aşa de bine prin A ca şi prin L şi deci în vecinătatea lui zero absolut avem $A = L$; dar atunci avem imediat pentru $T = 0$

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = \left(\frac{dL}{dT}\right)_0$$

şi ţinînd samă de (18), valoarea comună a acestora este atunci zero

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = \left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0 \qquad (19)$$

ceea ce dă pentru constanta de integrare valoarea $C = 0$, adică

$$\left(\frac{dA}{dT}\right) = S_2 - S_1 = C = 0$$

La această concluzie ajungem şi în chipul următor. Entropia unui corp la temperatura T este dată de

$$S_2 - S_1 = \int_0^T \frac{cdT}{T}$$

Pentru temperaturi în vecinătatea lui $T = 0$, corpurile fiind solide, avem $c = 0$ şi deci

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = S_2 - S_1 = 0$$

Valorile lui A şi L din (15) şi (16) devin

$$A = \alpha - \gamma T^2 - \frac{\delta}{2} T^3 \dots \qquad (20)$$

$$L = \alpha + \gamma T^2 + \delta T^3 + \ldots$$

Curbele A şi L se ating asimptotic la $T = 0$.

Consecinţa relaţiilor (20) este că s'ar putea calcula A cunoscînd cum variază L cu temperatura. De multe ori, expresiunile (20) se pot reduce numai la doi termeni. Cele două formule (20) sînt expresiunea analitică a teoremului căldurii şi cum se vede ele ni pun la îndămînă mijlocul de a putea avea valorile lui A la fiecare temperatură, dacă cunoaştem pe L; cu alte cuvinte, putem determina afinitatea chimică din cunoaşterea căldurii de reacţiune. Aceasta este marea însămnătate a teoremului căldurii a lui Nernst. Putem face imediat o aplicaţiune la sulf.

Din cunoaşterea căldurilor specifice la cele 2 feluri de sulf, octaedric şi prismatic, Broensted a calculat valoarea lui

$$L = 1{,}57 + 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2$$

Formula aceasta dă pentru L următoarele valori

T	L (calculat)	L (observat)
273	2,40	2,43 (Broensted)
368	3,19	3,13 (Tammann)

Atunci avem pentru afinitate valoarea

$$A = 1{,}57 - 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2$$

La punctul de trecere, $A = 0$. Din

$$1{,}57 - 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2 = 0$$

se calculează pentru temperatura de trecere valoarea $T = 379{,}5$ absolut, pe cînd experienţa dă, în bun acord, $T = 368{,}4$. Dacă în formula (1) facem $T = 0$, avem $A_0 = L_0$, adică la zero absolut, cele două metode de măsură a afinităţii chimice, fie prin căldura de reacţie L_0 (Berthelot), fie prin lucrarea mecanică exterioară maximă (Van't Hoff), conduc la acelaşi rezultat. Principiul lui Van't Hoff conduce, pentru $T = 0$, la principiul lui Berthelot.

Deoarece concluziile scoase din ipoteza lui Nernst

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = \left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0$$

sînt verificate de experiență, generalizarea lui Nernst alcătuește o nouă lege naturală, căreia i se spune uneori al III-lea principiu sau și teoremul căldurii[1]. Considerentele acestea sînt în deplin acord, nu numai cu teoria quantelor, ci și cu formula generală a lui Boltzmann, $S = k\log W$. Am văzut că, pentru zero absolut, toate moleculele au repegiunea zero. Atunci am dedus că $W = 1$ și deci pentru orice corp $S = 0$ (Planck). Dar asta însamnă atunci că în expresiunea

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = S_2 - S_1 = \int\frac{cdT}{T} = 0$$

avem și S_1 și $S_2 = 0$, ceea ce constituie o justificare mai mult a considerațiilor lui Nernst, din punct de vedere teoretic[2].

În legătură cu formula lui Debye a căldurilor specifice ale corpurilor solide la temperaturi foarte joase

$$c = \frac{dL}{dT} = 4aT^3$$

avem prin integrare $L = L_0 + aT^4$. Nernst observă că în acest caz ar trebui să avem pentru A o formulă

$$A = L_0 - \frac{a}{3}T^4$$

și că formule în T^2, ca acelea cari ne-au servit la sulf, se pot întrebuința numai la temperaturi mai înalte.

---

[1] Vezi Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 776-792

[2] Dr. Clemens Schaefer, *Einführung in die theoretische Physik*, pag. 288 și 313 (1921).

IV

TEORIA SOLUŢIILOR

O teorie a soluţiilor poate fi făcută atît din punct de vedere cinetic, cît şi termodinamic. Vom examina deci chestiunea din acest îndoit punct de vedere.

I. Teoria cinetică a soluţiilor

Ea se poate dezvolta luînd ca punct de plecare

a. Condiţia echilibrului termodinamic între corpul dizolvit şi dizolvant. În soluţie, moleculele corpului dizolvit au aceeaşi forţă vie mijlocie ca şi moleculele unui gaz, la aceeaşi temperatură. Dacă în soluţie ne închipuim un părete prin care dizolvantul poate trece uşor, pe cînd corpul dizolvit ori particulele de emulsie nu pot trece, aceste molecule ori particule determină pe cmp. de suprafaţă a păretelui o presiune numită presiunea osmotică, a cărei valoare a fost calculată la emulsii[1] întocmai ca la un gaz perfect, aşa că am putut pune

$$pV = nRT$$

dacă n e numărul de molecule gr. de corp dizolvit, ori de emulsie. Cu modul acesta[2], am admis că influenţa volumului moleculelor de dizolvant asupra presiunii osmotice este nulă.

b. Variaţia tensiunii de vapori la lichidele comprimate ori dilatate. Am admis[3] că moleculele dizolvate dilată lichidul şi-i scoboară tensiunea de vapori de la valoarea p la p' dată de relaţia

$$RT\log\frac{p}{p'} = V\Delta\pi$$

---

[1] Vol. 1 (1921).

[2] *Teoria cinetică*, pag. 166-169.

[3] *Teoria cinetică*, pag. 168.

Am mai văzut cum utilizînd această formulă, ajungem să demonstrăm legea lui Raoult

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{n}{N}$$

Putem avea deci o teorie completă a soluţiilor numai pe baze cinetice. Dar formula lichidelor comprimate am dovedit-o şi cu ajutorul termodinamicii[1], aşa că teoria este îndreptăţită şi din acest punct de vedere.

II. Teoria termodinamică

Vom dezvolta-o în cele ce urmează, considerînd solubilitatea gazurilor în lichide, scoborîrea tensiunii de vapori a soluţiilor, presiunea osmotică etc., aşa cum vor urma mai la vale.

1. Solubilitatea gazurilor în lichide

După Henry, solubilitatea unui gaz în lichid la temperatură constantă este proporţională cu presiunea gazului. Aceasta e legea lui Henry. Pentru uşurinţă, numim solubilitate ori concentrare a gazului în lichid numărul de molecule-gr. conţinute în cmc. de soluţie.

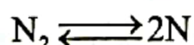
Să analizăm mai de aproape condiţiile în care se aplică legea lui Henry. Experimental se constată că O_2, H_2, N_2 se supun legii; NH_3 se supune numai de la o anumită temperatură, iar HCl, HBr etc. nu se supun. Pentru a concretiza lucrurile, considerăm solubilitatea azotului, ale cărui molecule în stare de gaz sînt N_2. Să considerăm soluţii de N_2 în apă; ele se supun legii lui Henry. În primul loc facem ipoteza că în soluţie moleculele de azot îşi păstrează mărimea şi că sînt alcătuite tot din doi atomi, N_2. Între gaz şi soluţie avem un echilibru dinamic, care e atins atunci cînd numărul de molecule cari trec din lichid spre gaz este egal cu acel al celor ce trec din gaz în soluţie. Cînd concentrarea este m în gaz, trec pe secundă n molecule spre soluţie; azotul de concentrare a în cmc de soluţie trimete pe secundă tot n molecule spre gaz.

Să admitem că dublăm presiunea în gaz; concentrarea devine $2m$ şi

[1] Pag. 98 a volumului de faţă (n. a.), corespunzând pag. 119 din ediţia noastră (n. ed.).

acum, în virtutea principiului independenţei, fiecare m trimeţînd spre soluţie pe secundă cîte n molecule, avem în total $2n$ molecule, cari trec pe secundă spre soluţie. Ca să menţinem echilibrul dinamic, trebue să dublăm şi concentrarea în soluţie, adică pentru ca echilibrul dinamic să subziste trebue ca odată cu dublarea presiunii gazului, să dublăm şi concentrarea în soluţie. Dar aceasta este legea lui Henry: între presiunea (ori concentrarea) gazului şi solubilitate este un raport constant.

Presupunem acum că azotul se prezintă în soluţie cu altă mărime moleculară decît N_2; admitem, de exemplu, că în soluţie am avea molecule N. Pentru a vedea care este legea fenomenului în acest caz, presupunem că în stare de gaz, un număr foarte mic de molecule se găsesc disociate în N şi că în gaz am avea echilibrul chimic



$$N_2 \rightleftarrows 2N$$

Dacă c_N şi c_{N_2} sînt concentrările moleculelor N şi N_2 în gaz, avem, aplicînd legea maselor,

$$\frac{c_N^2}{c_{N_2}} = K \qquad (1)$$

Dar pentru azotul monoatomic N se aplică legea lui Henry; notînd cu c_1 concentrarea moleculelor de N în soluţie, avem

$$\frac{c_N}{c_1} = K_1 = \text{constantă} \qquad (2)$$

Atunci (1) devine

$$\frac{K_1^2 c_1^2}{c_{N_2}} = K \qquad (3)$$

Deoarece presiunea p a azotului în stare de gaz e datorită moleculelor N_2 (molecule N avem foarte puţine), putem scrie că avem proporţionalitate între presiunea p şi c_{N_2}

$$K_2 p = c_{N_2} \qquad (4)$$

ceea ce cu (3) dă

$$K_1^2 c_1^2 = KK_2 p$$

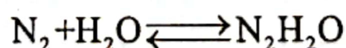
sau în definitiv

$$c_1 = K_3 \sqrt{p} \qquad (5)$$

Solubilitatea ar creşte proporţional cu $\sqrt{p}$, încheere contrazisă de experienţă. Orice altă ipoteză am mai face cu privire la starea moleculară a N în soluţie, fie N_3, N_4 etc. am ajunge la o lege care ar fi în dezacord cu experienţa.

Ca încheere putem atunci adăuga: legea lui Henry se aplică numai atunci cînd gazul dizolvit are aceeaşi mărime moleculară ca şi în stare de gaz. Ori de cîte ori vom constata atunci, pe cale experimentală, abateri de la legea lui Henry, vom fi în drept să admitem că substanţa dizolvată are alt pond molecular în soluţie, decît în stare de gaz. Aşa HCl, HBr etc. în apă se disociază electrolitic.

Dar problema aceasta mai prezintă o latură. S'a formulat de către Mendelejeff, Poynting, Jones etc. ipoteza că moleculele dizolvite se asociază la cele ale dizolvantului; avem aşa o teorie chimică a soluţiilor. Vom cerceta acum ce devine legea lui Henry, în cazul cînd ar avea loc o asemenea asociare. Admitem de exemplu că azotul în soluţie apoasă ar prezenta moleculele N_2H_2O de concentrare *d*. Admitem că în stare de gaz avem un număr infinit de mic de molecule N_2H_2O. În gaz avem atunci echilibrul chimic



$$N_2 + H_2O \rightleftarrows N_2H_2O$$

Notăm cu *a*, *b* şi *c* concentrările N_2, H_2O şi respectiv N_2H_2O în stare de gaz. Legea maselor dă

$$ab = K_1 c$$

Conform cu legea lui Henry, avem

$$c = K_2 d$$

Atunci

$$ab = K_1 K_2 d$$

Concentrările a şi b sînt proporţionale cu presiunile N_2 şi H_2 în gaz

$$a = K_3 \pi \quad \text{şi} \quad b = K_4 p$$

aşa că

$$K_3 K_4 \pi\, p = K_1 K_2 d$$

de unde

$$\pi = \frac{K_1 K_2}{K_3 K_4 p} d$$

Presiunea p a apei fiind tensiunea maximă a vaporilor ei, e foarte puţin influenţată de gazul dizolvit. Atunci putem pune

$$\frac{K_1 K_2}{K_3 K_4 p} = C = \text{constantă}$$

şi expresiunea de mai sus trece în

$$\pi = C d$$

adică avem proporţionalitate între presiunea π a gazului şi concentrarea d în soluţie, deci cădem peste legea lui Henry. De aceea, pe baza acestei legi nu putem hotărî dacă în soluţie avem sau nu asociaţii între moleculele corpului dizolvit şi moleculele dizolvantului.

2. Presiunea osmotică a substanţelor dizolvite

Abatele Nollet observase că productele obţinute din distilarea vinurilor, lăsate la aer, se alterau. Pentru a le feri de stricare, a pus alcoolul obţinut prin distilare într'un vas, pe care-l leagă la gură cu o beşică şi-l pune într'un alt vas, acoperindu-l cu apă, pentru a-l feri de contactul cu aerul. Spre marea lui mirare, el constată după cîtva timp că a pătruns apă prin beşică, care la început era plană şi care acum s'a boltit.

Dutrochet imaginează osmometrul, alcătuit dintr'un cilindru legat jos cu o beşică şi prevăzut la partea de sus cu un tub (fig. 26).

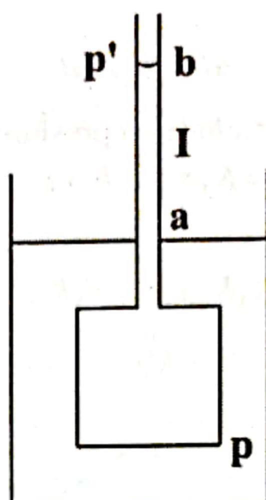


Fig. 26

În cilindru pune soluţie de SO_4Cu, iar în vasul exterior apă distilată. În urma trecerei apei prin membrană, nivelul lichidului în tubul de sus se rîdică necontenit. Astăzi repetăm experienţa, întrebuinţînd soluţie de zaharoză, iar membrana o luăm dintr'o beşică de porc. Trecerea lichidului prin membrană alcătueşte fenomenul osmozei. În experienţele de mai sus, de fapt avem un fenomen de diosmoză, căci atît SO_4Cu, cît şi zaharoza pătrund prin membrană în lichidul exterior, pe cînd apa trece în interiorul vasului cilindric.

Studiul fenomenelor de osmoză a condus la rezultate importante, numai după ce Traube a arătat că ferocianura de cupru lasă să treacă apa, dar opreşte substanţele dizolvite. O membrană alcătuită dintr-o substanţă care lasă să treacă dizolvantul, dar împiedică corpul dizolvit, se numeşte semipermeabilă. În experienţele abatelui Nollet şi ale lui Dutrochet, membrana animală juca rol de membrană semipermeabilă, a cărei acţiune este însă imperfectă, deoarece şi corpurile dizolvite puteau trece prin ea. Din contra, membrana lui Traube se arată a fi o foarte bună membrană semipermeabilă.

Cînd în osmometru pătrunde apa prin membrană şi trece la soluţie, această mişcare e determinată de o putere care se numeşte presiune osmotică. Dizolvantul va pătrunde atîta vreme cît va lucra o putere care să-l ducă în spaţiul ocupat de soluţie. Mişcarea va trebui să înceteze îndată ce presiunea osmotică va fi echilibrată de o presiune contrară. Aşa cînd în tubul piezometric lichidul se urcă la un nivel suficient, se constată că mişcarea încetează şi atunci presiunea hidrostatică a coloanei de lichid măsoară

presiunea osmotică.

În loc de a întrebuinţa presiunea coloanei de lichid, Pfeffer se foloseşte de un manometru cu aer comprimat. El îşi construeşte aparatul dintr'un vas poros, ca acelea ce se întrebuinţează la elementele galvanice. Punînd vasul în apă distilată şi luînd toate măsurile ca să poată face vid cu o trompă, el absoarbe apa în pori; îl pune apoi într'o soluţie de sulfat de cupru, iar în interior toarnă soluţie de ferocianură de potasiu. Prin difuziune, corpurile dizolvite pătrund în apa din pori şi depun acolo membrana de ferocianură de cupru. După ce se spală cu apă distilată, se umple cu soluţie, i se adaugă manometrul cu aer comprimat şi se pune într'un vas cu apă distilată. După cîtva timp, apa, pătrunzînd înlăuntru, comprimă aerul şi se stabileşte echilibrul. Presiunea dată de manometrul cu aer comprimat este presiunea osmotică.

În tabloul următor, în coloana observat, sînt date valorile obţinute de Pfeffer cu o soluţie de 1 % zahăr, la temperaturile date de coloana *t*

t	observat	calculat
6,8°	0,644 atm	0,665
14,0	0,680 atm	0,681
15,5	0,684 atm	0,686
36,0	0,746 atm	0,735

Iată un alt tablou cu numerile obţinute de americanul Morse[1]; presiunea osmotică π e dată în atmosfere.

mol. gr. în litru	t °C	π observat atm	π calculat atm
0,05	20,5	1,25	1,21
0,1	18,5	2,44	2,40
0,2	21,5	4,80	4,85
0,3	19,4	7,23	7,22
0,5	20,0	12,08	12,07

[1] Nernst, pag. 141.

0,8	17,5	19,07	19,14
0,9	20,2	21,8	21,74
1,0	22,5	24,34	24,34

În 1916, Frazer şi Myrick putură măsura presiuni osmotice pînă la 270 atm.

Atît din dezvoltările de mai sus, cît şi din punct de vedere cinetic, pare foarte natural ca presiunea arătată de osmometru să măsoare presiunea osmotică. Teoria cinetică este şi mai categorică din acest punct de vedere: presiunea din osmometru măsoară presiunea ce-ar exercita-o substanţele dizolvite dacă ar fi în stare de gaz şi ar ocupa singure volumul ce-l au în soluţie. Am arătat mai sus că aşa s'au calculat presiunile osmotice la emulsii.

Cel dintîi care a afirmat că presiunea osmotică trebue calculată ca o presiune de gaz a fost Van't Hoff. Dacă ne închipuim în vasul AB o soluţie, peste care punem o pătură de dizolvant curat, moleculele dizolvite caută, prin difuziune, să se împrăştie în dizolvant (fig. 27).

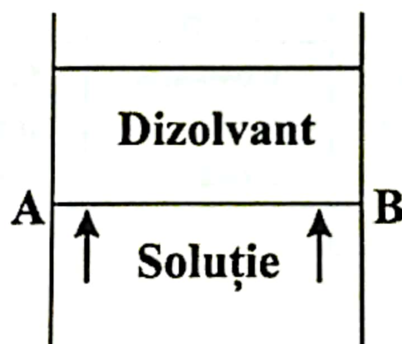


Fig. 27

Dacă dispărţim soluţia de dizolvant printr'un părete semipermeabil AB, moleculele corpului dizolvit întîlnesc în drumul lor păretele AB şi prin loviturile lor determină asupra acestui părete o presiune, care e presiunea osmotică. Aceasta e acţiunea moleculelor, căreia îi corespunde reacţia dizolvantului. Acesta pătrunde prin membrana osmometrului pînă ce presiunea din osmometru egalează reacţia. Aşa încît, după Van't Hoff, avem egalitate între cele 3 presiuni: a moleculelor, a dizolvantului care pătrunde şi a coloanei hidrostatice din osmometru.

Pe vremea cînd Van't Hoff a început studiul acestei chestiuni, nici vederile de mai sus, nici teoria cinetică nu se impuseseră ca astăzi lumei ştiinţifice, aşa încît a fost nevoe ca să se imagineze demonstraţii prin care să se arate: a. că presiunea osmotică exercitată de moleculele dizolvite asupra păretelui semipermeabil este egală cu presiunea acestor substanţe cînd ar ocupa în stare de gaz acelaşi volum ca în soluţii; b. că presiunea hidrostatică a coloanei rîdicată în osmometru este într-adevăr egală cu acea a moleculelor dizolvite, dacă ar fi în stare de gaz. Adivăruri cari astăzi ni se par evidente, în urma dezvoltărilor ce le-am dat şi-n *Teoria cinetică*, şi în volumul de faţă, pe vremea aceea au trebuit să fie demonstrate pe cale de raţionament. Într-adevăr, deşi după teoria cinetică şi pe baza echilibrului termodinamic moleculele dizolvite îşi păstrează forţa vie mijlocie pe care o au în stare de gaz, totuşi teoria lui Van der Waals cere ca această presiune să fie influenţată de volumul ocupat de moleculele proprii, ca şi de acela al moleculelor dizolvantului. Iată în ce chip arată Van't Hoff că influenţele acestea, contrar teoriei lui Van der Waals, sînt nule.

Demonstraţia lui Van't Hoff

În volumul V de lichid avem dizolvită o mol. gr. a unui corp volatil, care se dizolvă în parte în lichid, iar restul rămîne în stare de gaz. DE e un piston plin în gaz, iar AB unul semipermeabil, în soluţie (fig. 28).

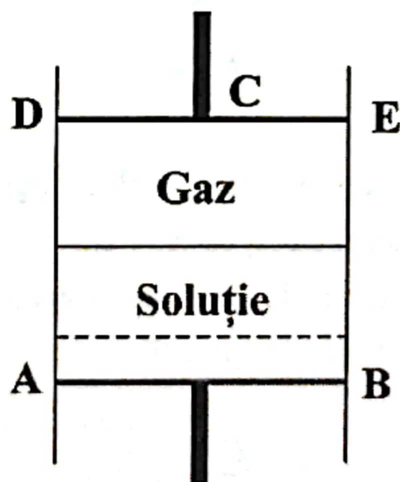


Fig. 28

Presupunem că gazul se supune legii lui Henry; asupra lui AB lucrează

presiunea osmotică π, pe cînd gazul exercită presiunea p asupra lui DE. Vom supune corpurile la o serie de transformări reversibile şi izoterme în ciclu închis şi vom scrie că lucrarea mecanică exterioară obţinută este zero. Rîdicăm pe AB în sus; gazul din soluţie caută să se concentreze. Echilibrul este stricat şi parte din substanţa dizolvită părăseşte soluţia şi trece în spaţiul ocupat de gaz. Manevrăm pistoanele AB şi DE aşa ca să se menţină constanţa concentrărilor gazului, atît în soluţie, cît şi în faza gazoasă; continuăm cu rîdicarea pistoanelor AB şi DE, pînă cînd o moleculă gr. de gaz părăseşte soluţia. Dacă V_1 e volumul molecular în faza de gaz, lucrările mecanice cari s'au executat în aceste mişcări sînt

$$\pi V - pV_1 = \pi V - RT \tag{1}$$

Molecula-gr. de gaz o dilatăm de la volumul V_1 la un volum foarte mare V_∞; obţinem

$$RT \log \frac{V_\infty}{V_1} \tag{2}$$

Punem gazul în contact cu un volum v de dizolvant; împingem acum pistonul DE în jos; la un moment dat, o parte din gaz se dizolvă în lichid, iar alta rămîne în stare gazoasă avînd presiunea p şi volumul molecular V; variind volumul cu dV, prin scoborîrea lui DE, avem lucrarea mecanică elementară pdV; dacă scoborîm DE pînă atinge suprafaţa lichidului, lucrul mecanic executat este

$$\int_{V_\infty}^{0} pdV$$

Pentru a calcula integrala, observăm că molecula-gr. de gaz se împarte între lichid şi faza de gaz, conform cu legea lui Henry; cînd în volumul v de lichid era o moleculă-gr. de gaz, presiunea gazului era P; la cantitatea x de gaz trecută în soluţie, avem presiunea p; atunci

$$\frac{P}{1} = \frac{p}{x}$$

de unde

$$x = \frac{p}{P}$$

pe cînd în faza de gaz a mai rămas fracţiunea

$$1 - x = 1 - \frac{p}{P}$$

Atunci variaţia lui p în funcţie de V este dată de

$$pV = (1 - x)RT = \left(1 - \frac{p}{P}\right)RT \quad (3)$$

sau

$$pV + \frac{p}{P}RT = RT \quad (4)$$

Dar

$$PV_1 = RT \quad (5)$$

Atunci

$$pV + pV_1 = RT \quad (6)$$

arată că avem

$$p = \frac{RT}{V_1 + V} \quad (7)$$

şi deci

$$\int p dV = RT \int \frac{dV}{V_1 + V} = RT \int \frac{d(V_1 + V)}{V_1 + V}$$

Avem atunci

$$\int_{V_\infty}^{0} p dV = -RT \log \frac{V_1 + V_\infty}{V_1} \quad (8)$$

Cu aceasta ciclul de transformări ale gazului s'a închis, căci am plecat de la o moleculă-gr. din starea lichidă, în volumul v de lichid (fig. 29).

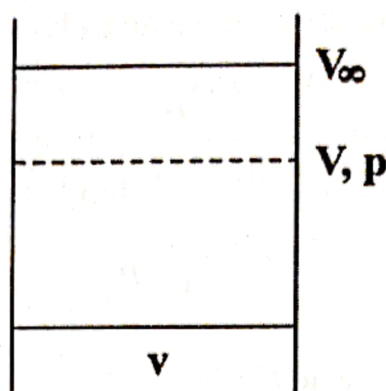


Fig. 29

Scriem că suma lucrărilor mecanice (1), (2) şi (8) este nulă

$$\pi v - PV_1 + RT\log\frac{V_\infty}{V_1} - RT\log\frac{V_1+V_\infty}{V_1} = 0 \qquad (9)$$

Volumul V_∞ îl putem lua aşa de mare, încît V_1 să fie neglijabil faţă de această valoare a lui V_∞. Atunci terminii ultimi din (9) devin egali,

$$RT\log\frac{V_\infty}{V_1} = RT\log\frac{V_1+V_\infty}{V_1}$$

şi rămîne deci

$$\pi v = PV_1 = RT \qquad (10)$$

Dacă am lua o concentrare a soluţiei aşa ca molecula-gr. de corp dizolvat să se găsească în volumul $v = V_1$, atunci din (10) avem

$$\pi = P$$

Presiunea osmotică a corpului dizolvit este egală cu presiunea ce ar exercita-o corpul dacă ar ocupa, în stare de gaz, acelaşi volum, pe care îl are în soluţie. În acest fel se vede că volumul real al moleculelor dizolvantului nu exercită nici o influenţă asupra valoarei presiunii osmotice, în sensul teoriei lui Van der Waals. Termodinamica justifică aşa consideraţiile dezvoltate de noi[1]. Presiunea osmotică se calculează deci cu ajutorul relaţiei gazurilor perfecte

$$\pi V = nRT$$

---

[1] *Teoria cinetică*, pag. 166-169.

şi aşa au fost obţinute valorile calculate din tablourile precedente ale lui Pfeffer şi Morse.

3. Scoborîrea tensiunii de vapori la soluţii

Numeroase cercetări experimentale au arătat că, pe cînd un lichid curat are tensiunea de vapori p, diferitele corpuri dizolvite în acest lichid îi scoboară tensiunea de vapori la valori $p'<p$. În urma cercetărilor experimentale ale lui Raoult, s'a putut constata că între p şi p' există următoarea relaţiune

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{n}{N} \qquad (1)$$

dacă n însamnă mol. gr. de corp dizolvat în N mol gr. de dizolvant. Expresiunea

$$\frac{p-p'}{p'}$$

este scoborîrea relativă a tensiunii de vapori. Pentru a prepara soluţia, cîntărim a gr. de corp (sau $\frac{a}{m}=n$ mol. gr.) şi le dizolvăm în A gr. de dizolvant (sau $\frac{A}{M}=N$ mol. gr.). Determinînd experimental valoarea lui $(p-p')/p'$, formula

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{a/m}{A/M}$$

în care cunoaştem pe a, A şi M, ni poate permite să determinăm pondul molecular m al corpului dizolvit. În privinţa metodelor experimentale şi a greutăţilor ce se întîmpină la determinarea lui

$$\frac{p-p'}{p'}$$

vezi Müller-Pouillet[1]. Metoda aceasta nefiind o metodă curentă pentru determinarea lui m, nu mai insistăm asupra ei.

Se pune întrebarea de ce o substanţă dizolvită scoboară tensiunea de vapori a dizolvantului? Putem da la această întrebare un răspuns:

---

[1] *Căldura*.

a. pe cale pur cinetică; moleculele dizolvite dilată lichidul şi tensiunea de vapori trebue să se scoboare de la p la p'. Mai mult decît atît, am arătat că relaţia ce trebue să existe este relaţia de mai sus, a lui Raoult - Van't Hoff.

b. Pe cale termodinamică, utilizînd principiul lui Le Chatelier[1]. Tensiunea de vapori a dizolvantului se scoboară prin dizolvire de diferite substanţe, de la valoarea p (a dizolvantului curat) la p' a soluţiei, căci numai aşa punînd în apropiere dizolvantul cu soluţia se dă dizolvantului posibilitatea ca prin distilare izotermă să treacă în soluţie, s'o dilueze şi să se opună schimbării.

Şi acum, putem demonstra că relaţiunea care trebue să existe între p şi p' este aceea a lui Raoult. Această demonstraţie a fost dată întîi de Van't Hoff. De aceea şi formula

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{n}{N}$$

este cunoscută sub numele de formula lui Raoult-Van't Hoff. Noi vom da o demonstraţie uşoară, datorită lui Nernst. Admitem că, prin dizolvire de substanţă, tensiunea de vapori p a unui lichid se scoboară la valoarea p'. Scoborînd pistonul semipermeabil în soluţie, executăm lucrare mecanică contra presiunii osmotice π şi scoatem aşa volumul de dizolvant dv, din soluţie (fig. 30). Luăm cantitatea de soluţie aşa de mare, încît prin scoaterea volumului dv de dizolvant curat, soluţia nu s'a concentrat şi tensiunea ei de vapori a rămas tot p'. Lucrarea mecanică este

$$-\pi\, dv \qquad (1)$$

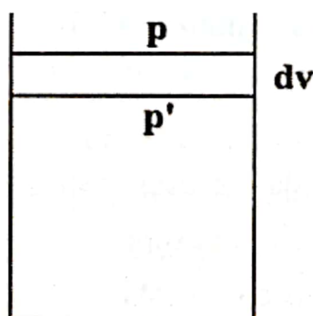


Fig. 30

[1] Care, de altfel, a fost dedus şi pe cale pur cinetică.

Ca să readucem volumul dv de dizolvant de tensiune p în soluţie, distilăm izoterm această cantitate de dizolvant în soluţie şi obţinem lucrarea mecanică

$$dxRT\log\frac{p}{p'} \tag{2}$$

unde dx însamnă numărul de mol. gr. de dizolvant conţinute în volumul dv. Transformările efectuate, izoterme şi reversibile, alcătuesc un ciclu închis. Atunci, conform cu legea a II-a, avem

$$-\pi\, dv + dxRT\log\frac{p}{p'} = 0$$

sau

$$dxRT\log\frac{p}{p'} = \pi\, dv \tag{3}$$

Dar dacă soluţia are n mol. gr. de corp dizolvit în volumul V, avem

$$\pi V = nRT \tag{4}$$

Pe de altă parte, dacă v e volumul molecular al dizolvantului, avem

$$dv = dx\, v \tag{5}$$

Din (3), (4) şi (5) avem

$$dxRT\log\frac{p}{p'} = \frac{nRT}{V}dx\, v$$

ceea ce dă

$$\log\frac{p}{p'} = n\frac{v}{V} \tag{6}$$

Dar în volumul de dizolvant V avem N mol. gr. de dizolvant; atunci volumul v al unei molecule-gr. este

$$v = \frac{V}{N}$$

ceea ce transformă pe (6) în

$$\log\frac{p}{p'} = \frac{n}{N} \tag{7}$$

Cînd soluţia e foarte diluată, p' e foarte aproape de p; putem scrie

$$\log\frac{p}{p'}=\log\left(1+\frac{p}{p'}-1\right)=\log\left(1+\frac{p-p'}{p'}\right)$$

Dezvoltăm logaritmul natural în serie şi ne oprim la terminul întîi; avem

$$\log\frac{p}{p'}=\log\left(1+\frac{p-p'}{p'}\right)=\frac{p-p'}{p'}$$

care cu (7) dă

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{n}{N} \qquad (8)$$

Formula aceasta apare astfel ca o consecinţă atît a aplicării legii a II-a a termodinamicei, cît şi a consideraţiilor pur cinetice.

Merită a fi dezvoltate şi unele consideraţiuni în legătură cu formula fundamentală a energiei libere

$$F=U-TS \qquad (1)$$

Considerăm o cantitate mare de soluţie, care are n molecule gr. de corp dizolvit în volumul V şi tensiunea de vapori p'; punem soluţia în contact cu volumul v al unei molecule-gr. de dizolvant. Energia liberă a sistemului e dată de (1). Dar corpul dizolvit de la sine difuzază în volumul v şi entropia trebue să crească. Ni închipuim că soluţia e aşa de diluată, încît adăogirea unei mol. gr de dizolvant nu mai dă loc la nici un fenomen termic; ni mai închipuim că am luat o cantitate de soluţie aşa de mare, încît adăogarea volumului v de dizolvant lasă tensiunea de vapori p' neschimbată. De asemenea, V e mare în comparaţie cu v. Procesul difuziunii avînd loc la temperatură constantă, avem din (1)

$$dF=-T\,dS \qquad (2)$$

căci U poate fi considerat constant, întrucît diluarea nu dă loc la fenomene termice. Deoarece $dS>0$, se vede că variaţia energiei libere e negativă, $dF<0$. Avem o pierdere a capacităţii sistemului pentru producere de lucru mecanic. Această variaţie o aflăm din distilarea izotermă a moleculei-gr. de

dizolvant din volumul v în soluţie; lucrarea mecanică ce o putem obţine este

$$RT\log\frac{p}{p'} \tag{3}$$

unde p e tensiunea de vapori a dizolvantului curat. Prin trecerea de la sine, prin difuziune, a moleculei gr. de dizolvant în soluţie, se pierde posibilitatea de a avea această lucrare mecanică. Aplicăm formula (4) de la pag. 143[1].

$$RT\log\frac{p}{p'}+dF=0 \tag{4}$$

Atunci

$$RT\log\frac{p}{p'}=TdS \tag{5}$$

Asta arată că

$$p>p'$$

Relaţia (4) o putem utiliza mai departe astfel: punem între soluţie şi volumul v un piston semipermeabil. Odată cu difuziunea, obţinem lucrarea mecanică exterioară πv, unde π e presiunea osmotică a soluţiei. Procesul fiind acum izoterm şi reversibil, $-dF$ reprezintă lucrarea mecanică exterioară

$$-dF=\pi v \tag{6}$$

Atunci

$$RT\log\frac{p}{p'}=\pi v \tag{7}$$

Dar

$$\pi V=nRT$$

Urmează

$$RT\log\frac{p}{p'}=nRT\frac{v}{V} \tag{8}$$

Dar în volumul V avem N molecule gr. de dizolvant; atunci

$$V=Nv$$

[1] În volumul de faţă, pag. 168 (*n. ed.*).

şi relaţia (8) trece în

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

de unde uşor avem, ca mai sus,

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

Aplicînd formula (5), putem calcula direct dS. Înainte de difuziune, entropia corpului din soluţie, considerat ca un gaz fără dizolvant, ar fi pentru n mol. gr.

$$S_1 = nC_V \log T + nR \log v_1 + C$$

Putem ţine samă de faptul că acest corp se găseşte în soluţie luînd altă constantă, K în loc de C. Avem deci pentru n mol. gr.

$$S_1 = nC_V \log T + nR \log v_1 + K$$

v_1 e volumul care conţine molecula-gr. de corp dizolvit, adică

$$v_1 = \frac{V}{n}$$

Atunci

$$S_1 = nC_V \log T + nR \log \frac{V}{n} + K \qquad (9)$$

După difuziune avem

$$S_2 = nC_V \log T + nR \log \frac{V + v}{n} + K$$

ceea ce dă

$$dS = S_2 - S_1 = nR \left[\log \frac{V + v}{n} - \log \frac{V}{n} \right]$$

sau

$$dS = nR \log \frac{V + v}{n} \qquad (10)$$

Din (5) şi (10), avem

$$RT \log \frac{p}{p'} = TdS = n\,RT \log \frac{V+v}{V} \tag{11}$$

sau

$$\log \frac{p}{p'} = n \log\left(1+\frac{v}{V}\right) = n\frac{v}{V} \tag{12}$$

sau, deoarece $V = Nv$, avem în definitiv

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

4. Presiunea coloanei hidrostatice din osmometru. Demonstraţia lui *Arrhenius*

Pe baza celor dezvoltate mai înainte, putem uşor să ni dăm samă de ceea ce se petrece într'un osmometru. La început avem faţă în faţă soluţia cu tensiunea de vapori p' şi dizolvantul cu tensiunea $p > p'$; în asemenea împrejurări, avem o adevărată distilare izotermă a dizolvantului prin păretele semipermeabil. Dizolvantul trecînd în soluţie, aceasta se rîdică în tubul piezometric şi determină o presiune hidrostatică a coloanei de lichid. Procesul va continua cîtă vreme vom avea $p > p'$. Dar soluţia din osmometru se comprimă sub acţiunea presiunei hidrostatice. Am arătat[1] că prin comprimare tensiunea de vapori p' a soluţiei creşte. Această creştere va înceta cînd, în urma comprimării în osmometru, vom avea $p = p'$. Atunci se va stabili starea de echilibru în aparat. Am arătat[2] că aplicînd formula

$$RT \log \frac{p}{p'} = V\,\Delta\pi$$

ajungem la formula lui Raoult; aici $\Delta\pi$ este presiunea hidrostatică a coloanei de lichid din osmometru, sau presiunea dată de manometrul cu aer comprimat din aparatul lui Pfeffer. După teoria cinetică, acelaşi $\Delta\pi$ reprezintă presiunea care a dilatat lichidul, adică presiunea de gaz a substanţei dizolvite. Înţălegem

[1] Atît în *Teoria cinetică* (pag. 169), cît şi în volumul de faţă, de termodinamică, la pag. 98 (*n. a.*); în ediţia noastră, pag. 119 (*n. ed.*).

[2] În *Teoria cinetică*, la pag. 171.

acum de ce presiunile osmotice calculate de Van't Hoff şi cele măsurate cu osmometrul concordă atît de bine între dînsele.

Pe vremea stabilirei teoriei soluţiilor, aceste relaţiuni însă nu erau aşa de evidente. De aceea, Arrhenius a căutat să dovedească egalitatea dintre presiunea hidrostatică a coloanei de lichid şi aceea de gaz a substanţei dizolvite, printr-o demonstraţie specială, pe care o dăm în cele ce urmează. Ca punct de plecare luăm formula

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{n}{N} \tag{1}$$

Ni închipuim osmometrul pus sub un clopot de steclă şi înconjurat de o atmosferă alcătuită numai din vapori de dizolvant. Într'un plan orizontal trebue să domnească pretutindeni aceeaşi presiune[1]; atunci sus la coloana de lichid avem pretutindeni tensiunea de vapori p', jos pretutindeni p. Dacă i e înălţimea coloanei de lichid şi dacă σ e densitatea ortobarică a vaporilor, avem

$$p-p'=ig\sigma \tag{2}$$

Din

$$p'V=p'\frac{M}{\sigma}=RT$$

scoatem

$$\sigma=\frac{p'M}{RT}$$

M este pondul molecular al dizolvantului. Atunci (2) trece în

$$p-p'=ig\frac{p'M}{RT}$$

sau

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{igM}{RT} \tag{3}$$

[1] După dezvoltările de la pag. 100-101 (n. a.), corespunzând paginilor 120-122 din ediţia de faţă (n. ed.).

Din (1) şi (3) avem

$$\frac{igM}{RT}=\frac{n}{N} \qquad (4)$$

Dacă ρ e densitatea lichidului, putem scrie relaţia (4) astfel

$$ig\rho=\frac{n}{N}\frac{RT}{\frac{M}{\rho}} \qquad (5)$$

Dar $M/\rho=v$ e volumul molecular al dizolvantului lichid. Avem

$$ig\rho=\frac{n}{N}\frac{RT}{v} \qquad (6)$$

Cele N mol. gr. de dizolvant au volumul

$$Nv=V$$

în care se găsesc dizolvate n mol. gr. de corp; notăm cu π presiunea hidrostatică

$$ig\rho=\pi$$

Atunci (6) trece în

$$ig\rho V=\pi V=nRT$$

ceea ce arată că presiunea π din osmometru este egală cu a celor n molecule gr. de corp dizolvit dacă în stare de gaz ar ocupa volumul V, cît ocupă în soluţie.

Reciproc: dacă presiunea hidrostatică a coloanei de lichid este egală cu π din formula

$$\pi V=nRT$$

putem uşor demonstra că trebue să avem

$$\frac{p-p'}{p'}=\frac{n}{N}$$

Cum vedem, atît din punct de vedere cinetic, cît şi termodinamic, ajungem la aceleaşi concluzii.

5. Izotonism

Două soluţii se zic izotonice cînd au aceeaşi presiune osmotică. Vom trece răpede în revistă diferitele metode întrebuinţate pentru determinarea experimentală a izotonismului la soluţii în acelaşi dizolvant.

1. *Metoda plasmolizei*

De Vries studia la microscop secţiuni de *begonia manicata*, *spyrogira* şi *tradescantia discolor*; la microscop, celulele acestor plante se arată de formă poliedrică. Puse în soluţii concentrate se constată că o pieliţă elastică, protoplastul, se disface de păretele celular şi se mişcă liber, alcătuind în interior un fel de globulă, legată încă de păreţi prin niște firişoare (fig. 31); puse în apă distilată sau soluţii diluate la microscop, se constată fenomenul contrar: protoplastul se umflă. Membrana aceasta joacă rol de membrană semipermeabilă, deoarece apa poate trece prin păretele ei, pe cînd substanţele dizolvite nu trec. În celulele veştede, protoplastul, după ce pierde apă, ia forma arătată în fig. 31, II.

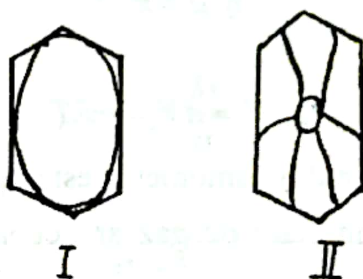


Fig. 31

Să punem celule de acestea în soluţii de diferite substanţe în apă; potrivim concentrările lor aşa că protoplastul de abea se desprinde de păretele celular şi celula arată starea I. Atunci soluţia exterioară are aceeaşi presiune osmotică ca şi conţinutul celular şi deci toate soluţiile acestea sînt izotonice (izosmotice) între dînsele şi cu conţinutul celular. Metoda aceasta e metoda plasmolizei. Este interesant de notat că soluţiile cari sînt izotonice la o anumită temperatură, rămîn izotonice şi la alte temperaturi, ceea ce dovedeşte că variaţia presiunii osmotice cu temperatura este aceeaşi, independent de natura moleculelor dizolvite, întocmai ca la gazuri. Determinarea izotonismului a

putut servi la fixarea unor ponduri moleculare. Aşa pentru rafinoză[1] pe baza analizei se propuseră mai multe formule: a lui Berthelot şi Ritthausen, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O=396$, a lui Loiseau şi Scheibler, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O=594$ şi a lui Tollens şi Rischbiet, $C_{36}H_{64}O_{32} \cdot 10H_2O$, cu pondul molecular 1188. Prin metoda plasmolizei, se constată că o soluţie cu 5,96% rafinoză este izotonică cu alta 0,1 normal zaharoză. Soluţia de rafinoză are atunci la 1000 gr. 59,96 rafinoză şi este decinormală, ceea ce însamnă că pondul molecular al rafinozei este 596, în bun acord cu formula lui Loiseau şi Scheibler.

2. Metoda hemolizei

Donders şi Hamburger o utilizează în chipul următor: iau sînge defibrinat, dar care mai are globule roşe şi-l adaogă la soluţii de diferite concentrări; se observă două fenomene deosebite după felul concentrărilor. În soluţii concentrate, celulele rămîn întregi, dar se strîng curînd la partea de jos a soluţiei care rămîne incoloră. În soluţiile diluate, din contra, celulele se umflă, plesnesc şi cedează colorantul lor soluţiilor în cari au fost puse (hemoliza).

Membrana globulelor roşe este semipermeabilă. În soluţii concentrate, cu presiune osmotică mai mare decît a conţinutului celular (soluţii hipertonice), iese apă din celulă, volumul ei devine mic, densitatea creşte şi globula cade la fund. În soluţii diluate, cu presiunea osmotică mai mică decît a conţinutului celular (soluţii hipotonice), trece apă din soluţie în celule, acestea se umflă şi, plesnind, cedează colorantul. Variind concentrările, vom putea determina o limită superioară a concentrărilor soluţiilor la cari se observă hemoliza şi o limită inferioară a celor la cari hemoliza nu are loc. Media acestor două concentrări limită arată soluţia care este izotonică cu conţinutul celular. În felul acesta, se pot pregăti soluţii izotonice care au *a*% NaCl, *b*% SO_4Na_2 etc. Concentrările găsite pe calea aceasta corespund acelora găsite prin metoda plasmolizei.

Metodele descrise pînă acum, plasmoliza şi hemoliza, permit să se determine numai o serie de soluţii izotonice, anume acelea cari-s izotonice cu conţinutul celular. Koeppe şi Heddin modifică metoda cu globulele roşe, arătînd că se pot pregăti aşa serii de soluţii izotonice, mai concentrate decît acelea de mai înainte. Ei utilizează un mic vas de forma celui din fig. 32.

---

[1] Van't Hoff, *Vorlesungen* II, pag. 30 (1899).



Fig. 32

La un volum determinat de sînge defribinat, adaogă un volum cunoscut de soluție concentrată. Presiunea osmotică a acestor soluții hipertonice determină o scădere a volumului globulelor roșe, cari, căzînd, se adună în capilara gradată și deci volumul acestor globule poate fi măsurat. Cu cît soluția e mai concentrată, cu atît volumul cetit e mai mic. Soluții hipertonice, cari dau acelaşi volum al globulelor roşe, exercitează o acțiune egală asupra acestor globule şi deci sînt izotonice între dînsele. Se pot aşa determina soluții izotonice.

	$NaCl$	SO_4K_2	NO_3K
izotonice	a %	b %	c %
izotonice	a_1 %	b_1 %	c_1 %

3. Metoda lui Tammann sau metoda umbrelor

E o metodă generală pentru determinarea izotonismului. Dacă în calea unor raze de lumină punem gazuri ori lichide, cari dau curenți din cauza unor deosebiri de densitate, se constată pe un părete niște umbre cari se mişçă în sus sau în jos. Iată în ce chip se foloseşte Tammann de acest fenomen pentru determinarea izotonismului. El pune într'un vas cu păreți paraleli o soluție de 2% ferocianură de potasiu. Cu o pipetă pune în vas o globulă dintr-o soluție de SO_4Cu concentrată. Se formează membrana de ferocianură de cupru, care separă cele două soluții. Dacă presiunile osmotice din interior şi exterior sînt egale, schimbul de apă prin păretele semipermiabil e nul şi, luminînd vasul, pe ecran nu se vede nimic. Dacă însă soluția din interior are o presiune osmotică mai mare decît cea din exterior, trece apă din afară înlăuntru şi soluția de

ferocianură de K din afară se concentrează în părţile vecine cu membrana semipermeabilă. Această concentrare va da loc la o mişcare de lichid în regiunea O', de la globulă în jos, ceea ce se va constata prin umbrele mişcătoare de pe ecran (fig. 33).

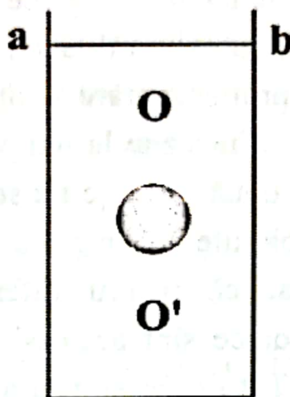


Fig. 33

Dacă, din contra, presiunea osmotică din afară este mai mare decît cea a soluţiei de SO_4Cu din interior, va trece apa din interior în afară, se va dilua soluţia de ferocianură şi vom avea curent în regiunea de sus, oab, de la o în jos, ceea ce se va constata pe ecran prin mişcarea corespunzătoare a umbrelor.

Practic se pleacă de la soluţie 2% de ferocianură de K şi 2% de sulfat de Cu. Să diluăm acum soluţia de ferocianură; vom vedea că trebue să-i adăugăm *a* gr. la 100 de NaCl, *b*% de SO_4K_2 etc. pentru a readuce izotonismul. Atunci cu *a*% NaCl şi *b*% SO_4K_2 facem soluţii izotonice. După cît diluăm de tare soluţia, vom putea varia mult valorile lui *a* şi *b* şi deci metoda aceasta e o metodă generală.

Metoda lui Tammann descrisă mai sus e în strînsă legătură cu experienţele cunoscute sub numele de grădina chimică. Cristali de sulfat de cupru, puşi într'o soluţie potrivit de diluată de ferocianură de K, se acoperă cu o membrană semipermeabilă de ferocianură de cupru, prin care pătrunde apa în interior. Apa pătrunsă dizolvă din cristalii de sulfat de Cu, membrana e supusă aşa la mari presiuni în interior şi ea cedează unde rezistenţa e mai slabă. Se produc eşiri de soluţie de sulfat de cupru, cari la rîndul lor se acoperă cu membrana de ferocianură de cupru; fiecare eşire alcătuieşte astfel un braţ şi se obţin aşa figuri cu caracter arborescent. Foarte frumoase figuri de acestea se obţin punînd diferiţi cristali în soluţii de silicaţi. Leduc[1] a variat

[1] *Documents du progrès*, sept. 1909.

foarte mult aceste experienţe.

Van't Hoff[1] relatează nişte interesante experienţe ale doctorului Massart din Liège. Acest doctor a ales ca membrană semipermeabilă aceea a ochiului omenesc. Punînd în ochi soluţii inofensive, el constată că, dacă soluţia e concentrată, ochiul se închide fără voe şi lăcrămează; aşa se produce diluarea soluţiei. Din contra, cu soluţii diluate, se observă tendinţa ca ochiul să rămînă deschis, aşa încît prin evaporare soluţia să se concentreze. Soluţiile puse în ochi erau în prealabil încălzite la temperatura corpului. Se pot varia concentrările pînă cînd cele două tendinţe nu se mai observă şi se determină aşa concentrarea care face soluţiile izotonice cu conţinutul celular.

Din nou s'a arătat că pentru diferitele corpuri experimentate concentrările soluţiilor izotonice sînt aceleaşi ca şi cele obţinute pe calea plasmolizei şi a hemolizei. Tot dr. Massart a arătat că unii bacili sînt foarte sensibili pentru anumite limite ale presiunii osmotice. Sub microscop se pune o capilară în care este bulion; „îndată ce bacilii îl simţesc, ei se mişcă spre bulion. Se adaugă bulionului diferite substanţe în diferite concentrări. Bacili, ca *Polytoma Uvello*, se mişcă imediat în capilară, dar mor răpede, îndată ce concentrarea trece mai mult ori mai puţin de anumite limite. Alţi bacili, mai flegmatici, ca *Bacillus megatherium*, trec în capilară, numai dacă simţesc că nu-s ameninţaţi cu moartea; în caz contrar se opresc la intrare".[2]

Variaţiile de concentrare se arată şi aici ca fiind aceleaşi ca la soluţiile izotonice. Determinările de izotonie au arătat că cele mai multe celule au o presiune osmotică de vreo 4 atm; celulele tinere au o presiune osmotică mai mare decît cele bătrîne. La plantele veştede, conţinutul celular are presiune osmotică mai mare decît în părţile neveştejite. Sînt unele bacterii cu presiune osmotică mare, de vreo 10 atm şi se înţălege atunci puterea lor de a absorbi din celulele cu cari vin în contact şi a căror presiune osmotică e mai mică.

6. Rîdicarea punctului de ferbere. Ebulioscopie

Un lichid intră în ferbere cînd tensiunea vaporilor lui este egală cu presiunea ce apasă asupra lichidului. De aceea, dacă dizolvantul curat intră în fierbere la temperatura T, cînd tensiunea de vapori a lichidului este p, soluţia cu tensiunea de vapori $p' < p$ nu va putea fierbe tot la temperatura T, ci va

---

[1] *Acht Vorträge*, pag. 49 (1902).
[2] Van't Hoff, *Acht Vorträge*, pag. 49.

trebui să rîdicăm temperatura soluţiei pînă la $T' > T$, cînd şi tensiunea de vapori a soluţiei devine p.

Admiţînd că corpul dizolvit nu-i volatil, în ferbere soluţia trimete către vapori numai molecule de-ale dizolvantului. De aceea, prin distilare putem separa dizolvantul de corpul nevolatil dizolvit. În concordanţă cu concluzia de mai sus, încă de mult s'a constatat experimental că o soluţie fierbe totdeauna la o temperatură mai înaltă decît dizolvantul curat. Mai mult decît atît, Raoult a arătat pe cale experimentală

1. Că rîdicarea punctului de fierbere, $T' - T = \Delta T$, este proporţională cu concentrarea soluţiei;

2. Soluţiile equimoleculare prezintă aceeaşi valoare a lui ΔT. În special cînd la 1000 gr. de dizolvant dizolvăm cîte o moleculă-gr. de corp străin, valoarea comună a lui $\Delta T = E$ este o constantă, independentă de corpul dizolvit şi se numeşte rîdicarea moleculară a punctului de ferbere. Valoarea lui E este caracteristică pentru un dizolvant şi poate fi determinată pe cale experimentală. Valorile lui E astfel găsite le vom da într'un tablou mai la vale.

Să presupunem că la 1000 gr. de dizolvant am dizolvat a gr. de substanţă. Atunci vom avea

$$\frac{\Delta T}{E} = \frac{a}{M}$$

În această expresiune cunoaştem ΔT, determinat experimental cu un termometru Beckmann de exemplu, apoi E şi a. Putem afla atunci pe M. Metoda aceasta de determinare a pondurilor moleculare constitue metoda ebulioscopică.

Van't Hoff a arătat cel dintîi cum putem calcula teoretic E pentru fiecare dizolvant. Căldura de evaporare moleculară λ a unui lichid la temperatura de fierbere T este dată de

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V - v)$$

Deoarece v e mic faţă de V, avem

$$\lambda = TV\frac{dp}{dT}$$

şi cu ajutorul relaţiei

$$pV = RT$$

aplicată vaporilor, avem

$$\lambda = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}$$

Scriem expresiunea aceasta sub forma

$$dT = \frac{RT^2}{\lambda}\frac{dp}{p}$$

relaţiune care permite să calculăm creşterile dT ale punctului de ferbere, pentru fiecare creştere a presiunei dp. Admiţînd că soluţiile sînt diluate, variaţiile lui dT cu dp sînt aceleaşi la soluţii ca şi la dizolvantul curat. Să notăm cu $\Delta T = T' - T$ valoarea lui dT pentru valoarea $dp = p - p'$; atunci avem pentru soluţie

$$T' - T = \Delta T = \frac{RT^2}{\lambda}\frac{p - p'}{p'}$$

Am găsit

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

Atunci

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\lambda}\frac{n}{N}$$

Am pregătit însă soluţia dizolvînd a gr. de substanţă la 1000 gr. de dizolvant; aceste a gr. de substanţă dizolvită fac

$$n = \frac{a}{M} \text{ molecule gr.}$$

Dacă l este căldura de evaporare pentru 1 gr, pentru 1000 gr. ea va fi $1000\,l$ = $N\lambda$. Atunci avem

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000l}n$$

Exprimînd l în calorii, avem pentru R valoarea 1,98 cal. şi formula devine

$$\Delta T = \frac{0,00198T^2}{l}n$$

ceea ce arată că rîdicarea moleculară a punctului de ferbere este, rotunjind cifrele

$$E = \frac{0,002}{l}T^2$$

Ea poate fi calculată deci pentru fiecare dizolvant din cunoaşterea lui l şi a punctului de ferbere T. Expresiunea aceasta a lui E se datorează lui Van't Hoff. Raoult căutase o regulă empirică pentru aflarea lui E, dar n'a reuşit să găsească. În tabloul următor, avem pe de o parte valorile lui l, t°C, iar pe de altă parte E calculat şi E găsit experimental.

	l calc.	t°C	$E = \frac{0,002}{l}T^2$	E găsit
Benzol	92,9	80,3	2,69	2,67
$CHCl_3$	61,2	58,5	3,82	3,66
CS_2	86,7	46,2	2,35	2,37
CH_2Br-CH_2Br	44	131,6	7,49	6,32
C_2H_5OH	202	78 8	1,22	1,15
Eter	88	35,0	2,15	2,09
H_2O	536	100,0	0,52	0,52

Determinările experimentale ale lui ΔT se fac de obiceiu cu aparatul lui Beckmann. Pentru chimia organică, Landsberger a imaginat un aparat deosebit de simplu. În genere, aceste determinări prezintă dificultăţi, atît din cauza variaţiei presiunii atmosferice, cît şi a fenomenelor de supraîncălzire.

7. Scoborîrea punctului de solidificare. Crioscopie

Am văzut[1] că la punctul de topire un corp A prezintă aceeaşi tensiune de vapori, fie că-l luăm în stare lichidă ori solidă. Această împrejurare dovedeşte că ambele faze trimet către vapori acelaşi număr de molecule pe secundă şi cmp. şi că deci echilibrul dintre solid şi lichid e de natură dinamică. La punctul de topire, corpul solid şi cel lichid pot exista în acelaşi timp şi tocmai acest fapt caracterizează temperatura de topire.

Să presupunem acum că punem un corp solid A, de tensiune de vapori *p*, la temperatura de topire *T* nu în corpul A lichid, ci într'o soluţie a unei substanţe *B* în lichidul A (fig. 34).

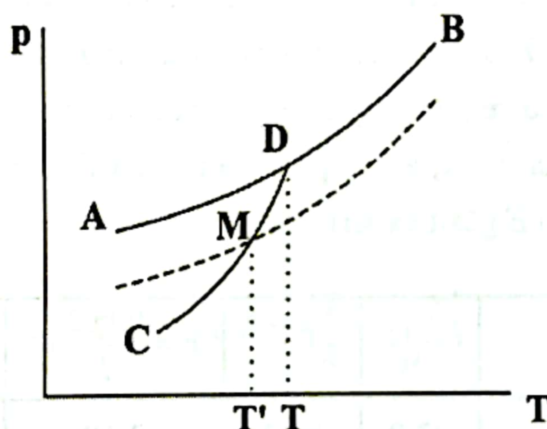


Fig. 34

Între corpul solid A şi soluţia lui B în A nu mai putem avea echilibru, căci la temperatura de topire *T* a corpului A, acesta are în stare solidă tensiunea de vapori *p*, pe cînd la soluţie tensiunea de vapori este $p' < p$. În acest caz, va distila corpul solid A şi va trece în soluţie, sau utilizînd vorbirea obicinuită, corpul solid A se va topi. La punctul de topire nu mai pot coexista corpul solid şi soluţia, ci aceasta din urmă sileşte corpul solid să se topească, cu absorbire de căldură de la mediul înconjurător. Cînd punem ghiaţă, de exemplu, într'o soluţie a unei sări (NaCl de exemplu) în apă, ghiaţa se topeşte şi amestecul se răceşte. Acelaşi fenomen are loc cînd punem la un loc ghiaţă sfărmată la 0°C cu NaCl, ori clorură de calciu cristalizată; sărurile se topesc în picăturile de

[1] La paginile 94-95 (n. a.), corespunzând paginilor 115-116 din ediţia prezentă (n. ed.).

apă lichidă ce se găsesc pe ghiaţă şi soluţia astfel formată sileşte ghiaţa să se topească, cu absorbire mare de căldură. Amesticul de ghiaţă şi sare constituie un amestec frigorifer.

Dar dacă la temperatura de solidificare T solidul nu poate rămîne în echilibru cu soluţia, figura arată că un asemenea echilibru poate să se realizeze la T', unde solidul şi soluţia au aceeaşi tensiune de vapori. În figură, linia AB dă tensiunile de vapori ale corpului A lichid, la fiecare temperatură; linia punctată ni dă tensiunile de vapori ale soluţiei, iar CD pe acelea ale corpului solid A. La $T' < T$, avem deci punctul de solidificare al soluţiei şi se constată astfel că o soluţie se solidifică la o temperatură mai joasă decît dizolvantul curat. Cum vedem şi fenomenul acesta este o urmare a faptului că, prin dizolvirea unei substanţe B într'un lichid A, tensiunea de vapori a lichidului e scoborîtă. O a doua constatare, ce o mai putem face cu această ocazie, este că la temperatura T', cînd soluţia se solidifică, se separă din soluţie corpul A curat. Atunci prin solidificări repetate, vom reuşi să purificăm pe A şi în acelaşi timp concentrăm soluţia.

Vrem să vedem acum care este legea fenomenului. Pe cale experimentală, Raoult a stabilit:

a. Scoborîrea punctului de solidificare (congelare) $\Delta T = T - T'$ este proporţională cu concentrarea soluţiei, calculată de exemplu la 1000 gr;

b. Pentru cantităţi equimoleculare dizolvite în 1000 gr. de dizolvant, scoborîrile ΔT sînt aceleaşi. În special cînd dizolvăm cîte o moleculă-gr., scoborîrea ia valoarea E, aceeaşi oricare ar fi corpul dizolvit; E se numeşte scoborîre moleculară.

Dacă notăm cu a şi M numerele de grame dizolvite la 1000 gr. de dizolvant şi dacă ΔT este scoborîrea punctului de solidificare pentru concentrarea a şi E pentru concentrarea M (M = pondul molecular al substanţei dizolvite), avem, conform legilor de mai sus,

$$\frac{\Delta T}{E} = \frac{a}{M} \tag{1}$$

relaţiune care permite să determinăm pe M. Avem aşa la îndămînă o excelentă metodă pentru determinarea pondurilor moleculare. În laboratoare, se

utilizează în acest scop aparatul lui Beckmann.

Din dezvoltările de pînă acum, se vede că proprietățile soluțiilor studiate pînă acum, şi anume presiunea osmotică, scoborîrea tensiunii de vapori, rîdicarea punctului de ferbere şi scoborîrea punctului de solidificare, sînt proprietăţi coligative. În relaţiunea (1), cîtul $\frac{a}{M} = n$ reprezintă numărul de molecule gr., de corp dizolvite în 1000 gr. de dizolvant. Atunci (1) trece în

$$\Delta T = nE \tag{2}$$

Relaţiunea (2) cuprinde în ea ambele legi experimentale găsite de Raoult.

Valoarea lui E poate fi determinată experimental. Ni propunem să demonstrăm în ce chip a arătat Van't Hoff că putem calcula pe E. După cum pentru un lichid căldura de evaporare este dată de

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V - v) \tag{3}$$

tot aşa căldura de sublimare este dată de relaţiunea[1]

$$\sigma = T\frac{dp}{dT}(V' - v') \tag{4}$$

Ţinînd samă de

$$pV = RT$$

şi considerînd că v şi v' sînt mici faţă de V şi V', am arătat că

$$\lambda = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}$$

care trece în

$$\frac{\lambda}{R}\frac{dT}{T^2} = \frac{dp}{p}$$

Prin integrare avem imediat

$$\log p = -\frac{\lambda}{RT} + C \tag{5}$$

[1] Cum am arătat la pag. 98 (n. a.); pag. 119 din ediţia prezentă (n. ed.).

O formulă analogă avem pentru tensiunea de vapori a corpului solid. Fixăm în tabloul următor valorile lui p la fiecare temperatură:

	solid	lichid curat	soluţie
T T'	p p''	p p_1	p' p''

Pentru solid, avem

$$\log p = -\frac{\sigma}{RT} + C \text{ la } T$$

$$\log p'' = -\frac{\sigma}{RT'} + C \text{ la } T'$$

de unde

$$\log \frac{p}{p''} = \frac{\sigma}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\sigma}{R}\frac{T-T'}{TT'} \tag{6}$$

Cînd T şi T' sînt apropiete, putem scrie în (6) $TT' = T^2$. Rezultă

$$\log \frac{p}{p''} = \frac{\sigma}{R}\frac{T-T'}{T^2} \tag{7}$$

În acelaşi mod, obţinem pentru lichid

$$\log \frac{p}{p_1} = \frac{\lambda}{R}\frac{T-T'}{T^2} \tag{8}$$

Scăzînd (8) din (7), obţinem

$$\log \frac{p_1}{p''} = \frac{\sigma - \lambda}{R}\frac{T-T'}{T^2} \tag{9}$$

Dar după legea I a termodinamicei, avem

$$\sigma = \lambda + l_1$$

unde l_1 e căldura moleculară de topire. Atunci (9) dă

$$\log\frac{p_1}{p}=\frac{l_1}{RT^2}(T-T') \qquad (10)$$

La T', lichidul curat are tensiunea de vapori p_1, iar soluţia p''

$$\log\frac{p_1}{p''}=\frac{p_1-p''}{p''}=\frac{n}{N}$$

notînd cu N numărul de mol. gr. de dizolvant, în cari avem dizolvate n mol. gr. Atunci (10) trece în

$$T-T'=\Delta T=\frac{RT^2}{l_1}\frac{n}{N} \qquad (11)$$

Fie l_l căldura de topire pentru 1 gr.; după modul cum pregătim soluţiile, cele N molecule gr. de dizolvant corespund la 1000 gr. de lichid

$$1000l=Nl_1$$

şi (11) trece în

$$\Delta T=\frac{RT^2}{1000l}n \qquad (12)$$

Exprimînd l în calorii, avem pentru R aproximativ R = 2 cal. şi în definitiv obţinem

$$\Delta T=\frac{0,002T^2}{l}n \qquad (13)$$

relaţiune analogă cu cea de la rîdicarea punctului de ferbere. Expresiunea

$$\frac{0,002T^2}{l}$$

reprezintă scoborîrea moleculară a punctului de solidificare, adică avem

$$E=\frac{0,002}{l}T^2 \qquad (14)$$

În tabloul care urmează, dăm valorile lui E găsite experimental şi acelea calculate cu ajutorul relaţiei (14) a lui Van't Hoff, la cîteva lichide întrebuinţate ca dizolvanţi.

	E găsit experimental	E calculat $= \dfrac{0{,}002T^2}{l}$
Fenol	7,4	7,7
Naftalen	6,9	6,94
p. toluidin	5,1	4,9
Acid palmitic	4,4	4,4
Apă	1,85	1,87
Benzol	5,10	5,12

Metoda pentru determinarea pondurilor moleculare din scoborîrea punctului de solidificare este metoda crioscopică.

Izoterma de reacţiune. Extinderea legii echilibrului de la gazuri la soluţii

Să admitem că punem un dizolvant în contact cu un amestic de gazuri în echilibru chimic. Avem



$$mA + nB \rightleftarrows pC + sD$$

Am găsit la gazuri

$$\frac{c^p d^s}{a^m b^n} = K \tag{1}$$

Gazurile se dizolvă în lichid. Admitem că se aplică legea lui Henry. Concentrările substanţelor care se găsesc în echilibru în lichid sînt a_1, b_1, c_1 şi d_1. Ţinem samă şi de relaţiile

$$a = K_1 a_1, \quad b = K_2 b_1, \quad c = K_3 c_1 \quad \text{şi} \quad d = K_4 d_1$$

cari exprimă legea lui Henry; K_1, K_2, ... sînt constante. Izoterma de reacţiune (1) trece în

$$\frac{K_3^p c_1^p K_4^s d_1^s}{K_1^m a_1^m K_2^n b_1^n} = K$$

ceea ce se scrie

$$\frac{c_1^p d_1^s}{a_1^m b_1^n} = C = \text{constantă}$$

după ce trecem toate constantele în membrul al doilea. Se vede că legea maselor se aplică astfel şi la cazul corpurilor din soluţie, cînd ele urmează legea lui Henry. Constanta C se vede că e deosebită de K.

V

DETERMINĂRI DE PONDURI MOLECULARE. REZULTATE

Determinările de ponduri moleculare se fac obicinuit 1. ori din densitatea gazurilor şi vaporilor raportată la aer, ori 2. din proprietăţile soluţiilor. Ambele metode conduc, în general, la aceleaşi rezultate. În unile cazuri însă, se obţin alte rezultate decît acelea la cari ni aşteptăm pe baza formulei chimice. Asemenea anomalii s'au întîlnit atît la gazuri, cît şi la soluţii şi cercetarea lor a fost punctul de plecare pentru discoperirea unor importante fenomene noi. De aceea, vom trece aceste anomalii, pe scurt, în revistă. Ni vom ocupa întîi de anomaliile observate cu ocazia determinărilor densităţilor de vapori ori gazuri, apoi de acelea relative la proprietăţile soluţiilor.

A. Anomalii la densităţile de vapori. Polimerizare-disociare

Aceste anomalii sînt de două feluri.

1. Uneori pondul molecular calculat e mai mare. Aşa e cazul CH_3COOH. Deşi ni aşteptăm să găsim $M = 60$, totuşi valorile obţinute sînt 90-95. Se explică faptul prin polimerizarea parţială a moleculelor de acid acetic.

2. Alteori se obţin pentru pondul molecular numere prea mici. Observaţiile clasice sînt acelea relative la NH_4Cl, PCl_5; NH_4Cl, la care pondul molecular găsit din densitatea de vapori este pe jumătate din cel aşteptat; la carbamat de NH_4, (NH_2COONH_4) el este 1/3; formula

$$M = 28,9\,d$$

arată că densităţile de vapori sînt prea mici. Faţă de aceste constatări, mulţi exprimară părerea că nu se poate menţine regula lui Avogadro. Cannizzaro (1857), Kopp şi Kekule (1858) exprimară, din contra, părerea că aceste cazuri trebuesc studiate meţinîndu-se legea lui Avogadro şi căutînd explicarea la schimbarea ce o suferă moleculele, cari se discompun, parţial sau total, în

substanţe de pond molecular mai mic. H. S. Claire Deville (1857) numi acest fenomen disociare.

La NH_4Cl disocierea fu dovedită de Pebal, ţinîndu-se samă că productele de disociare NH_3 şi HCl, de pond molecular deosebit, trec prin deschideri mici, cu repegiuni deosebite. În modul acesta ele se separă. Skraup execută în chip simplificat experienţa lui Pebal, punînd într'un tub de combinaţiune de 10-20 mm diametru interior, cam pe la jumătate, un dop de azbest de vreo 5 mm. grosime; chiar la mijloc, lîngă dop, se pun fragmente de NH_4Cl, iar la capătul tubului, în partea cu aceste fragmente, o hîrtie albastră de turnesol (Lakmus); în partea cealaltă a tubului, o hîrtie de turnesol roşă. Dacă încălzim clorura de amoniu, amoniacul produs trece prin dop şi înalbăstreşte hîrtia roşă, iar HCl înroşeşte pe cea albastră. Dacă continuăm cu încălzirea, colorile se schimbă din nou, din cauza noilor gazuri care vin.

La PCl_5 gazoasă, disociarea se arată prin coloarea galbănă-verde a substanţei la temperaturi înalte, din cauza clorului (Deville). La disociarea N_2O_4 rezultă NO_2, care e colorat în roşu-brun, pe cînd N_2O_4 e slab gălbiu. H. S. Cl. Deville a imaginat (1863) o metodă, a tubului cald-răce, prin care punea în evidenţă disociarea CO_2, SO_2 şi HCl. Aparatul consta dintr'un tub de argint, pus în interiorul unui tub de porţelan. Prin tubul de argint circula un curent de apă răce, pe cînd tubul de porţelan era încălzit la incandescenţă. Gazurile rezultate din disociare erau răcite brusc la atingerea de tubul interior cu apă şi nu se mai recombinau; cu modul acesta se putea pune în evidenţă fenomenul, pe cînd răcirea înceată a unui gaz disociat permite moleculelor să se recombine şi fenomenul nu poate fi observat. Metoda fu generalizată şi s'a arătat că se poate urmări fenomenul chiar cantitativ (Nernst la NO, Nernst şi Wartenberg la apă).

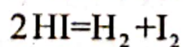
Fenomenele de disociare conduc la echilibre chimice. Vom cerceta acum cîteva cazuri de echilibre chimice, considerîndu-le mai întîi în sistem omogen, apoi în sistem eterogen.

Echilibre în sistem omogen

Substanţele se găsesc în orice stare, gazoasă, ori lichidă.

a. Gazuri în sistem omogen. Cazurile clasice sînt:

1. Acidul HI gazos. Disociarea prin căldură are loc după formula



$$2HI = H_2 + I_2$$

Din contra, cînd HI disociază sub influenţa luminei, avem



$$HI = H + I$$

Disociaţia prin căldură a HI fu urmărită de Hautefeuille şi Lemoine. Se ajunge la aceeaşi stare de echilibru, fie că plecăm din HI, ori din H_2 şi I_2 (Lemoine). La echilibru

$$\frac{c_{H_2} c_{I_2}}{c_{HI}^2} = K = \frac{c^2}{c_{HI}^2}$$

întrucît $c_{H_2} = c_{I_2} = c$. Pentru a urmări reacţiunea, se determină la fiecare temperatură presiunea gazului şi apoi ori volumul de H_2, ori titrimetric HI; într-adevăr trecînd amestecul de gazuri prin apă, gazurile se răcesc repede, se prinde H_2, se dizolvă HI, iar la temperaturi aşa de joase H_2 şi I_2 nu mai reacţionează în chip sensibil, par că sînt indiferente. În relaţia de mai sus, la numărător şi numitor sumele exponenţilor sînt egale. Dublînd presiunea acidului HI iniţial şi încălzindu-l apoi la aceeaşi temperatură, se constată, conform cu relaţia de mai sus, că avem un raport constant între c_{H_2} şi c_{HI}, independent de presiune.

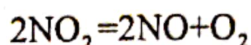
Bodenstein repetă experienţele, deoarece a constatat o influenţă a păreţilor steclei din cari erau alcătuite baloanele ori tuburile cu care se opera. Stecla absoarbe cantităţi apreciabile de HI. Ţinînd samă de aceste cantităţi absorbite, Bodenstein arată că legea maselor se aplică cu toată exactitatea la acest caz.

2. Nathanson studiază disociarea N_2O_4, determinînd densitatea de vapori sub diferite presiuni, la temperatură constantă. Dacă N_2O_4 n'ar fi deloc disociat, densitatea de vapori ar fi dată de

$$\Delta = \frac{M}{28,9} 0,001293$$

pentru 0° şi 760 mm. Dacă gazul ar fi total disociat în NO_2, pondul molecular ar fi $M/2$ şi deci şi densitatea $\Delta/2$. Pentru o densitate δ intermediară, putem calcula cît N_2O_4 este disociat. Metoda se aplică la orice temperatură. Salet a putut urmări reacţia cantitativ, după intensitatea de colorare.

La 500°, Richardson a arătat că şi NO_2 se disociază, conform cu relaţia



$$2NO_2=2NO+O_2$$

La N_2O_4 se poate urmări disociarea şi din căldura specifică[1], şi din conductibilitatea pentru căldură.

Urmărind reacţiile la diferite temperaturi, avem valorile lui K = izoterma de reacţie, la diferite temperaturi. Cu ajutorul izocorei de reacţiune

$$\frac{d\log K}{dT}=\frac{Q}{RT^2}$$

se poate determina căldura de reacţiune Q[2]. Victor Mayer, determinînd densitatea de vapori a iodului în raport cu aerul, a constatat că ea scade cu cît temperatura e mai înaltă. La 600° ea este 8,72 iar la 1500° numai 4,5; de aici înainte e constantă. Aceste variaţii sînt datorate disocierei moleculei I_2 în atomi de I. Cu ajutorul formulei de mai sus, se poate calcula atunci căldura de disociare a moleculei I_2. Tot aşa s'a constatat că H_2 se disociază în H; sub formă de atomi, hidrogenul este absorbit de paladiu[3]; în stare născîndă, hidrogenul se prezintă tot sub formă de atomi; H. Langmuir[4] apreciază la 90 cal. căldura de disociare a H_2 în 2H, iar Nernst o fixază la 100 cal. în vecinătatea lui zero absolut. La S avem o disociare treptată: între 300-850° avem moleculele S_8, S_6 şi S_2; pe la 1000° numai S_2. La 1900-2000°, Nernst a arătat că 45% din sulf este disociat în atomi S.

Influenţa unui gaz străin indiferent

Experimental se constată că un asemenea gaz n'are nici o influenţă asupra disocierei, cînd amestecului de gazuri i se aplică legea lui Dalton; adăogarea gazului străin trebue să se facă la volum constant. Considerăm cazul cînd se adaogă unul din produşii de disociare: de exemplu la HI, dacă adăogăm H_2, ori I_2. În acest caz, influenţa acestuia poate fi prevăzută. De exemplu, pentru cazul cînd într'un volum determinat avem numai HI disociat

---

[1] Nernst, pag. 407.
[2] Nernst, pag. 734.
[3] Van't Hoff, *Vorlesungen* II, 72 (1899).
[4] Dr. Karl A. Hofmann, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, pag. 51; Nernst, pag. 408; Langmuir, Zeitschrift für Elektrochemie 20, 498 (1914), 23, 217 (1917) şi 26, 197 (1920).

parţial, avem

$$\frac{c_{I_2} c_{H_2}}{c_{HI}^2} = K_1 \qquad (1)$$

sau punînd presiunile

$$\frac{p_{I_2} p_{H_2}}{p_{HI}^2} = K \qquad (2)$$

Să adăogăm o cantitate de H_2, care ar da în acelaşi volum presiunea p, dacă ar fi singură; ar trebui atunci să scriem

$$\frac{p_{I_2}\left(p_{H_2} + p\right)}{p_{HI}^2} = K' \qquad (3)$$

Dar K' ar trebui să aibă tot valoarea K la aceeaşi temperatură. Aceasta se va întîmpla numai dacă presiunile parţiale ale I_2 şi H_2 se scoboară la valoarea $\pi < p_{I_2} = p_{H_2}$, iar a HI se rîdică la π_I; atunci într-adevăr

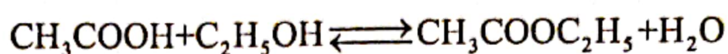
$$\frac{\pi(\pi + p)}{\pi_1^2} = K \qquad (4)$$

Asta însamnă că o parte din moleculele de I_2 şi H_2 s'au recombinat, pentru a ni da molecule nedisociate de HI. Teoria arată deci că adăugarea unuia din productele de disociare dă disociarea îndărăt. În cazul HI, se vede că este indiferent dacă substanţa adăugată este H_2 ori I_2, pentru acelaşi număr de molecule gr. darea îndărăt a disocierei este aceeaşi. Constatarea aceasta este de toată importanţa; ea arată de ce Wurtz a obţinut pentru PCl_5 ponduri moleculare normale, cînd a evaporat-o într'o atmosferă de PCl_3.

Mărginindu-ne la exemplele citate, adăugăm că fenomenele de disociare se întîlnesc foarte des în natură şi cu atît mai des, cu cît temperatura e mai înaltă.

b. Echilibre chimice la lichide în sistem omogen

Cazul clasic e cel studiat de Berthelot şi Péan de St. Gilles, la esterificarea acidului acetic şi a alcoolului etilic. Reacţiunea chimică care conduce la echilibru este



$$CH_3COOH+C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5+H_2O$$

Dacă plecăm de la o mol. gr. de acid şi o mol. gr. de alcool şi le amestecăm, putem urmări reacţiunea titrînd cantitatea de acid; se constată că amestecul cu cele 4 corpuri rămîne neschimbat cînd concentrările de acid şi alcool au atins valorile 1/3 mol. gr. iar ale esterului şi apei 2/3 mol. gr. Echilibrul poate fi atins plecînd ori de la acid+alcool, ori de la ester+apă.

Cercetările acestea au fost întreprinse prin anii 1862-63. Berthelot şi Péan de St. Gilles pleacă de la cantităţi deosebite de acid ori alcool şi determină faza finală a echilibrului. Numerile obţinute de dînşii se prezentau ca date izolate şi legătura dintre dînsele fu arătată numai mai tîrziu de către Guldberg şi Waage (1867), cari au aplicat la acest caz legea maselor. Izoterma de reacţiune dă pentru acest caz

$$\frac{c_{H_2O}c_{ester}}{c_{acid}c_{alcool}} = K = \frac{\frac{2}{3}\cdot\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{3}} = 4 \qquad (1)$$

Dar dacă plecăm de la m mol. gr. de alcool, cari lucrează asupra unei mol. gr. de acid şi dacă cantitatea de ester ori apă o notăm cu x mol. gr., atunci cantităţile de acid şi alcool cari se mai găsesc în echilibru sînt

$1-x$ mol. gr. acid

$m-x$ mol. gr. alcool

Pentru echilibru, avem atunci

$$\frac{x^2}{(1-x)(m-x)} = 4 \qquad (2)$$

formulă care permite determinarea lui x. Dăm un tablou cu valorile lui m şi ale lui x observate şi x calculate.

m	x obs.	x calc.
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423

1	0,637	0,667
2	0,858	0,845
8	0,966	0,945

Împrejurarea că legea maselor se aplică aşa de minunat la aceste amesticuri lichide dovedeşte că această lege se aplică vaporilor de alcool şi de acid acetic şi că tensiunile parţiale ale componentelor sînt, în acest caz, proporţionale cu concentrările din amestic.

Influenţa naturii corpurilor cari iau parte la reacţiune

Menschutkin a constatat că, dacă tratează acelaşi acid cu diferiţi alcooli, cantităţile de ester produse la echilibru cresc cu pondul molecular al alcoolului; cantităţile sînt mai mari la alcooli primari decît la cei secundari şi la aceştia din urmă mai mari decît la cei terţiari. Esterul produs cu alcoolii terţiari se descompunea, în experienţele lui Menschutkin, în acid şi o hidrocarbură. Reacţia fu studiată mai tîrziu de Konowalow, care făcu să lucreze acizii cu amilenul. Konowalow constată că esterurile curate sînt stabile, chiar la temperaturi mai înalte; numai adăugarea de acid face să se producă disociarea, care conduce la o stare de echilibru. Această stare poate fi atinsă fie plecînd, de exemplu, de la acid acetic+amilen, fie de la ester, acetat de amil. Legea maselor se aplică acestui caz (Nernst şi Hohmann). De asemenea, se aplică la acidul acetic şi amilen dizolviţi în benzol.

Echilibre în sistem eterogen

Dacă în acelaşi timp avem în prezenţă o porţiune din spaţiu în care sînt numai gazuri, cu alta în care avem numai lichid, sistemul este eterogen. Spaţiul gazos are pretutindeni aceeaşi densitate, cel lichid tot aşa. Gibbs a numit faze spaţiile acestea caracterizate prin omogenitatea lor. În cazul avut în vedere mai sus, avem două faze: una gazoasă şi alta lichidă. Mai putem avea sistem din două faze: una solidă şi alta lichidă; solidă şi gazoasă; două faze lichide.

Echilibrele cele mai simple, în sistem eterogen, le avem în sistemul de două faze: lichid cu vaporii lui saturaţi, ori un corp solid cu vaporii lui saturaţi. La fiecare temperatură un asemenea sistem prezintă o anumită tensiune de vapori şi am văzut că între căldura de evaporare λ, ori cea de sublimare σ şi variaţiile tensiunii de vapori cu temperatura avem relaţiunile cunoscute

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V - v) \text{ şi } \sigma = T\frac{dp}{dT}(V - v)$$

Echilibrele în aceste cazuri sînt independente de cantităţile de lichid ori de vapori ce le considerăm. Aceste echilibre se numesc complete, pentru că, dacă aducem o schimbare a presiunii de vapori, menţinînd temperatura constantă, una din faze dispare; aşa crescînd presiunea cu Δp, vaporii se condensază complet şi faza de vapori dispare; din contra, la temperatură constantă, dacă micşorăm presiunea cu Δp, prin rîdicarea unui piston şi dacă ne silim să ţinem presiunea constantă p-Δp, trebue să rîdicăm necontenit pistonul şi dispare faza lichidă complet.

În cele ce urmează, vom lăsa la o parte aceste echilibre „fizice" şi vom considera cazul cînd vaporii emişi de solide se disociază. Echilibrul complet se stabileşte atunci între faza gazoasă şi corpul solid. Teoria acestor echilibre este simplă: corpul solid are la o temperatură dată o anumită tensiune a vaporilor lui; acestor vapori li corespunde o concentrare anumită pentru temperatura considerată. Rămîne atunci de considerat disociarea acestor vapori şi echilibrul chimic care se stabileşte între productele gazoase de disociare şi concentrarea vaporilor emişi. Pentru o temperatură dată, această concentrare ca şi acea de sublimare e constantă. Un corp solid (sau lichid) intervine în echilibru cu o concentrare constantă. Vom considera cîteva cazuri bine cunoscute.

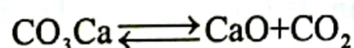
1. Disociarea carbonatului de calciu

Fu studiată în 1867 de Debray; mai tîrziu de Le Chatelier (1886) şi Riesenfeld (1909). Disociarea conduce la un echilibru chimic între CO_3Ca, CaO în stare solidă şi CO_2. Ca şi la sublimare, se constată că dezvoltarea de CO_2, la o temperatură dată, se face pînă ce se atinge o anumită presiune,

numită tensiunea de disociare π. Dacă cu o pompă căutăm să ţinem tensiunea la o valoare mai mică, $\pi - d\pi$, carbonatul se discompune dînd necontenit CO_2, pînă ce tot carbonatul dispare; invers, dacă cu pompa căutăm să ţinem presiunea la $\pi + d\pi$, se va combina necontenit CO_2 cu CaO dînd CO_3Ca pînă cînd tot CaO va fi transformat în carbonat. În echilibru deci, raportul dintre cantitatea de carbonat şi cea de oxid de calciu nu are nici o influenţă asupra tensiunii de disociare.

În dezvoltările ce le-am dat la echilibrele în fază gazoasă omogenă, ori lichidă omogenă, fiecare corp lua parte potrivit cu masa lui; se vede că, la echilibrele eterogene, masa corpului solid nu joacă acelaşi rol; influenţa ei este reprezentată de o constantă.

Teoria disocierei CO_3Ca este uşoară; o reducem la cazul gazurilor. Carbonatul trimite, la o temperatură dată, prin sublimare, un număr de molecule în faza de gaz; concentrarea acestor molecule poate să fie foarte mică. Ca la orice fel de sublimare, la o temperatură dată vom avea o concentrare anumită c_1 a moleculelor de CO_3Ca sublimate şi deci o presiune determinată a lor, în stare de saturaţie. Moleculele de $CaCO_3$ sublimate se disociază, dînd echilibrul



$$CO_3Ca \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Dar şi corpului solid CaO îi corespunde o tensiune de sublimare determinată; concentrarea moleculelor de CaO sublimate în număr foarte mic este c_{CaO}; avem, aplicînd legea maselor,

$$\frac{c_{CO_2} c_{CaO}}{c_1} = K_1$$

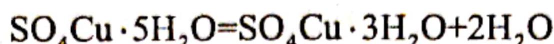
Dar concentrările c_{CaO} şi c_1 sînt nişte constante, la temperatură dată. Rămîne

$$c_{CO_2} = \text{constant} = K\pi$$

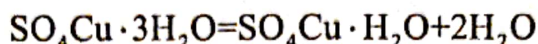
ceea ce este legea fenomenului.

2. Legea de mai sus se regăseşte în cazul disocierei sărurilor cu apă de cristalizare, cari se disociază dînd vapori de apă. Studiul acestor fenomene fu urmărit de Mitscherlich, Debray, G. Wiedemann, Pareau şi Müller-Erzbach.

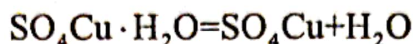
La o temperatură dată, tensiunea de disociare este constantă şi creşte cu temperatura. Uneori disociarea se face gradat; aşa la sulfatul de cupru,



$$SO_4Cu \cdot 5H_2O = SO_4Cu \cdot 3H_2O + 2H_2O$$

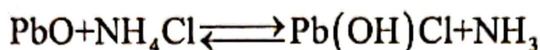


$$SO_4Cu \cdot 3H_2O = SO_4Cu \cdot H_2O + 2H_2O$$



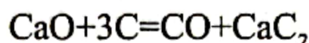
$$SO_4Cu \cdot H_2O = SO_4Cu + H_2O$$

3. Isambert, Horstmann şi Biltz au studiat disociarea la combinaţiile clorurilor metalice cu amoniacul.
4. Isambert a studiat apoi



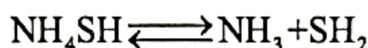
$$PbO + NH_4Cl \rightleftarrows Pb(OH)Cl + NH_3$$

iar Rothmund, cazul



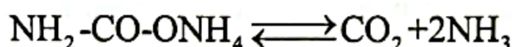
$$CaO + 3C = CO + CaC_2$$

Apoi Isambert



$$NH_4SH \rightleftarrows NH_3 + SH_2$$

şi Horstmann



$$NH_2\text{-}CO\text{-}ONH_4 \rightleftarrows CO_2 + 2NH_3$$

5. Deville studiază cazul



$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

Cum am văzut, teoria tuturor acestor cazuri se poate dezvolta, admiţînd o sublimare a corpurilor solide şi o disociare a gazurilor rezultate. În acest caz, corpurile solide intervin în legea maselor, la o temperatură dată, cu o concentrare constantă, corespunzătoare concentrării vaporilor lor saturaţi. La exemplele precedente trebue adăugat încă:
6. Soluţiile saturate de gazuri în lichide. Am văzut în ce condiţii este valabilă legea lui Henry.
7. Împărţirea unui gaz între o fază gazoasă şi un solid. Cazul acesta îl vom cerceta mai tîrziu.
8. Două faze lichide. Acest caz, prezentînd interes din mai multe puncte de vedere, va fi tratat mai în detaliu, în liniile cari urmează imediat.

Solubilitatea lichidelor

Unele lichide se amestecă în orice proporţie, cum e cazul la C_2H_5OH şi apă. Alte dăţi, ele prezintă solubilităţi restrînse. Aşa e cazul apei şi al eterului, cari scuturate se separă în două pături: una este soluţie de apă saturată cu eter, alta soluţie de eter saturată cu apă; cele două pături formează două faze. Dacă considerăm una din aceste faze, constatăm că ambele lichide trimet molecule către spaţiul ocupat de vapori. Fiecăruia din lichide îi corespunde o tensiune parţială de vapori: fiindcă fiecare fază este în echilibru cu faza de vapori, se

vede că pentru echilibrul celor două faze lichide putem stabili caracteristica următoare: tensiunea parţială de vapori a uneia din componente păstrează aceeaşi valoare pentru fiecare din fazele în echilibru. Aşa dacă considerăm eterul în cele două faze, el are tensiunea parţială de vapori π atît deasupra soluţiei saturate de apă în eter, cît şi deasupra soluţiei de apă saturată cu eter, cînd între aceste două soluţii s'a stabilit starea de echilibru.

Numeroşi experimentatori s'au ocupat cu studiul solubilităţilor restrînse ale lichidelor, aşa avem Alexejew, Rothmund etc. Noi vom da aici principalele rezultate[1]. Putem stabili echilibrul fazelor la diferite temperaturi. Concentrările ambelor faze variază cu temperatura. Reprezentarea grafică conduce la alăturatele tipuri de curbe, găsite experimental. Pe linia orizontală notăm temperaturele, iar ca ordonate luăm concentrările uneia din componente în ambele faze. Una din curbe fu obţinută de Rothmund şi se raportează la sistemul CS_2 cu alcool metilic (fig. 35). Axa ordonatelor dă concentrarea în procente CS_2. Punctul A arată că soluţia de alcool metilic saturată la 25° cu CS_2 are circa 47% CS_2; punctul B arată că tot la 25° pătura de CS_2 saturată cu alcool metilic şi în echilibru cu cea dintîi are circa 98% CS_2 şi numai 2% alcool metilic.

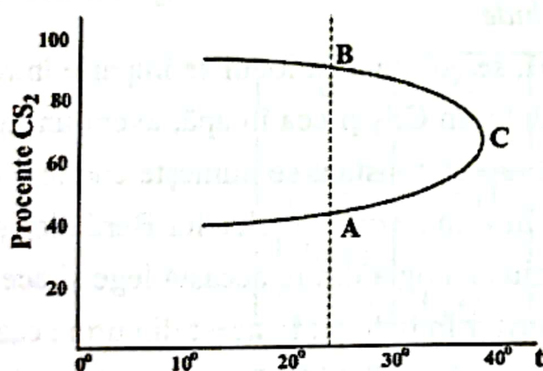


Fig. 35

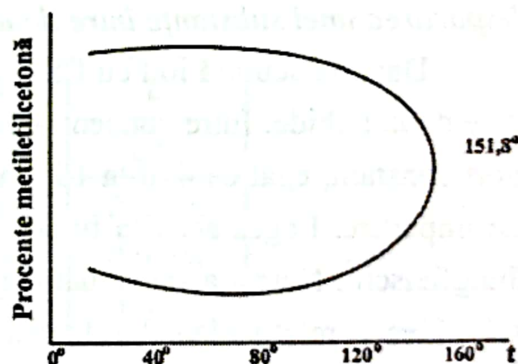


Fig. 36

La punctul C, cele două lichide se amestică în orice proporţie; temperatura corespunzătoare punctului C este temperatura critică de dizolvire. La sistemul (CS_2, CH_3OH), această temperatură este 40,5° Celsius.

O curbă asămănătoare se întîlneşte la fenol şi apă cu temperatura critică 68,4. La metiletilcetonă cu apă se întîlneşte curba alăturată cu temperatura critică 151,8 (fig. 36).

---

[1] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 566 (1921); Findlay, *Phasenlehre*, pag. 61-63.

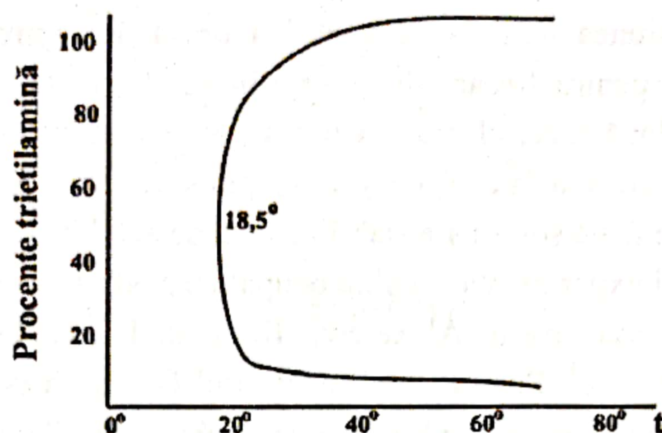


Fig. 37

Pentru trietilamină şi apă, curba este cea din fig. 37 cu temperatura critică 18,5. În acest din urmă caz, solubilitatea trietilaminei în apă scade cînd temperatura creşte.

Curbele de mai sus amintesc pe acea de la regula liniei drepte mijlocii a lui Cailletet şi Mathias[1].

Împărţirea unei substanţe între două lichide

Dacă se scutură iod cu CS_2, în apă, se constată că iodul se împarte între cele două lichide. Între concentrarea iodului în CS_2 şi cea în apă, avem un raport constant, egal cu 410 la 15°. Acest raport constant se numeşte coeficient de împărţire. Legea aceasta fu stabilită în urma experienţelor lui Berthelot şi Jungfleisch[2]. Nernst a accentuat mai tîrziu analogia dintre această lege şi acea a lui Henry, relativă la solubilitatea gazurilor în lichide; în acest din urmă caz, avem o împărţire a gazului între faza de gaz şi cea lichidă. După cum legea lui Henry este valabilă numai cînd gazul conservă aceeaşi mărime moleculară în soluţie ca şi în stare de gaz, tot aşa o substanţă se împarte cu un coeficient constant între două lichide, numai cînd păstrează în ambele lichide aceeaşi mărime moleculară.

Aşa e cazul la acidul succinic, cînd se împarte între apă şi eter. Din contra, în cazul acidului benzoic (între apă şi benzol) nu mai avem raport constant. Acest acid are în benzol moleculele în cea mai mare parte dublate.

---

[1] *Teoria cinetică*, pag. 184, fig 51.

[2] Annales de Chimie et de Physique (4), 26, pag. 396 (1872).

Tot aşa la acid acetic între apă şi benzol. În aceste cazuri, legea de împărţire se deduce uşor; admitem că în una din faze moleculele sînt, în cea mai mare parte, duble; între aceste molecule şi cele simple, avem echilibrul chimic



$$A_2 \rightleftarrows 2A$$

Atunci legea maselor dă

$$c_A^2 = Kc_{A_2} = KC$$

Dar între concentrarea c în faza a doua, unde moleculele sînt simple (apă) şi $c_A = C$ există raport constant,

$$c_A = K_1 c$$

Atunci

$$K_1^2 c^2 = KC$$

sau

$$\frac{c}{\sqrt{C}} = \text{constant}$$

Aceste prevederi se văd realizate în tabloul următor; acidul benzoic este împărţit între apă (concentrarea c) şi benzol (concentrarea C). Concentrările sînt date în gr. la 10 cmc. de dizolvant.

c	C	$\frac{c}{C}$	$\frac{c}{\sqrt{C}}$
0,0150	0,241	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,979	0,030	0,0293

În soluţii foarte diluate, moleculele duble se disfac în molecule simple şi atunci revine legea

$$\frac{c}{C} = \text{constant}$$

Scoborîrea solubilităţii unui lichid, prin dizolvirea unei substanţe în acest lichid

Luăm cazul echilibrului eter + apă; eterul are o tensiune de vapori p, solubilitatea eterului în apă este L; dizolvim în eter o substanţă insolubilă în

apă. Soluţia de eter are acum tensiunea de vapori p'; solubilitatea eterului în apă este L'. Aplicînd legea lui Henry avem

$$\frac{p}{p'} = \frac{L}{L'}$$

de unde

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

adică scoborîrea relativă a solubilităţii este dată de raportul n/N, ca în cazul legii Raoult-Van't Hoff. Formula de mai sus ar putea servi pentru determinarea pondului molecular al substanţei dizolvite în eter. Metoda a fost imaginată de Nernst. Un aparat simplu imaginat de Tolloczko serveşte la cetirea cantităţilor de eter care se dizolvă în apă[1]. În loc de sistemul eter+apă, s'ar putea lua acid valerianic+apă; solubilitatea acidului valerianic se urmăreşte titrimetric. Din cauza mirosului greu al acestui acid, se caută alte substanţe. Küster ia fenol şi o soluţie saturată de NaCl în apă. Solubilitatea fenolului e aflată titrimetric. Metoda se poate întrebuinţa numai pentru soluţii diluate. Teoria arată influenţele ce ar putea face ca în unile cazuri metoda să nu fie aplicată.

În exemplul de mai sus, am dizolvit de fapt corpul străin nu în eter curat, ci în eter saturat cu apă. Notăm cu p tensiunea de vapori a eterului şi cu π a apei în acest amestec. Dizolvind n mol. gr. de corp străin la N de eter şi n' de apă, obţinem o soluţie în care tensiunea de vapori a eterului este p' şi a apei π'. Presiunea osmotică P a corpului dizolvit este independentă de dizolvant şi deci şi acum e ca în stare de gaz. Cu un piston semipermeabil, pe care îl împingem în soluţie, separăm volumul dV de dizolvant, executînd lucrarea mecanică

$$-PdV$$

În volumul dV, avem a mol. gr. de eter şi b de apă. Distilarea izotermă şi reversibilă a acestor cantităţi readuce corpurile la loc în soluţie. Pentru ciclul închis de transformări izoterme şi reversibile avem, aplicînd legea a II-a,

$$-PdV + aRT\log\frac{p}{p'} + bRT\log\frac{\pi}{\pi'} = 0 \qquad (1)$$

---

[1] Zeitschrift fur Physikalische Chemie 20, 389 (1896).

Dar

$$PV = nRT$$

În volumul V avem pe lîngă n mol. gr. de corp dizolvit, încă N mol. gr. eter şi n' de apă. Atunci

$$a = \frac{N}{V}dV, \quad b = \frac{n'}{V}dV$$

şi relaţia (1) dă

$$n\frac{RT}{V}dV = \frac{N}{V}RT\log\frac{p}{p'}dV + \frac{n'}{V}RT\log\frac{\pi}{\pi'}dV \qquad (2)$$

de unde avem formula lui Nernst

$$\frac{N}{n}\log\frac{p}{p'} + \frac{n'}{n}\log\frac{\pi}{\pi'} = 1 \qquad (3)$$

Numai cînd $\pi = \pi'$, cînd corpul dizolvit nu influenţază tensiunea parţială de vapori a componentei a II-a, a dizolvantului (apa), relaţia (3) se reduce la

$$\log\frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

şi s'ar putea aplica formula lui Nernst

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

pentru determinarea pondurilor moleculare din scoborîrea relativă a solubilităţii. Foarte de multe ori nu-i acesta cazul şi de aceea metoda nu se poate aplica totdeauna. Roloff a arătat că dizolvind KCl în amestic de apă cu acid acetic, tensiunea parţială de vapori a acidului acetic este rîdicată. În cazul sistemului acetat de izoamil cu acid acetic, dizolvirea de acetat de etil sau eter scoboară tensiunea de vapori a acidului acetic, pe cînd adăugarea de C_6H_6, toluen, dibrommetan 1,2 sau cloroform rîdică tensiunea de vapori a acidului acetic. Am arătat aşa că fenomenul observat întîi de Roloff, care a întrebuinţat un electrolit (KCl), este mai general şi se constată şi la neelectrolite[1].

[1] P. Bogdan, Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, Tom II, pag. 301

Fenomenul e în strînsă legătură cu chestiunea aplicării legii lui Dalton la substanţele aflătoare în soluţie[1].

Sîntem conduşi astfel la cercetarea tensiunilor parţiale ale corpurilor în amesticuri de lichide. Deoarece, cum vom vedea, chestiunea prezintă un deosebit interes practic, vom insista ceva asupra ei.

Tensiunea de vapori a amesticurilor de lichide

Considerăm numai cazul a două corpuri A şi B cari formează o soluţie. Vaporii cari se găsesc în echilibru cu soluţia aceasta pot să aibă compoziţia următoare:

1. Vapori numai de corp A, dacă B nu-i volatil, ori vapori numai din B, dacă A nu-i volatil. Tensiunea de vapori a corpului volatil trebue să fie, în soluţie, totdeauna mai mică decît a aceluiaşi corp curat, căci corpul dizolvit scoboară totdeauna tensiunea de vapori a unui dizolvant. Dacă ambele corpuri A şi B sînt volatile, atunci în vapori avem molecule de-ale ambelor substanţe. Tensiunea parţială de vapori a unui corp A în amestic este totdeauna mai mică decît a corpului A singur. Suma tensiunilor parţiale formează presiunea totală a amestecului.

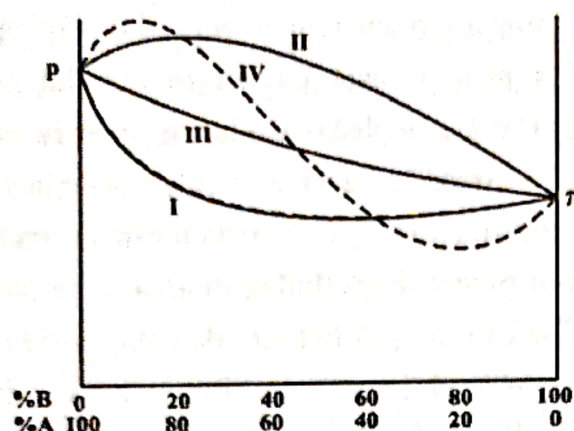
Cînd corpurile A şi B se amestică în orice proporţie, se pot face următoarele prevederi în ce priveşte tensiunea totală de vapori a amesticului. Dacă la A adăugăm cantităţi mici de B, tensiunea de vapori a lui A este coborîtă de la p la p'. Dar corpul B are şi el o tensiune parţială de vapori π, care atîrnă de solubilitatea vaporilor săi în A. În orice caz, dacă tensiunea π este mai mică decît $p - p'$, atunci amesticul va avea o tensiune de vapori totală

$$p' + \pi < p$$

mai mică decît a corpului A singur. Dacă şi adăogirea lui A la B scoboară tensiunea totală, vom avea curba I (fig. 38).

(1903); continuare şi în 1904.

[1] R. Cernătescu, *Teză*, Annales Scientifiques de l'Université de Iassy X 259 (1920); Jones, Zeitschrift für Physikalische Chemie 13, 419 (1894).



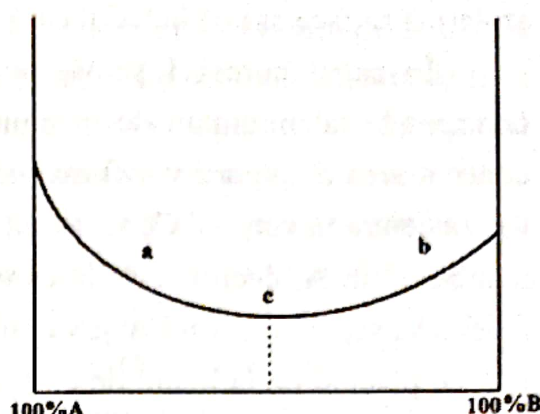


Fig. 38

Fig. 39

Pe linia orizontală avem concentrările soluţiilor exprimate ori în %B, ori %A. Curba va trece printr'un minimum. Cazul acesta se prezintă cînd atît vaporii lui A sînt solubili în B, cît şi ai lui B foarte solubili în A. Dacă vaporii lui B sînt greu solubili în A, vom putea avea

$$p' + \pi > p$$

şi amesticul va avea o tensiune de vapori totală mai mare decît a corpului A singur. Dacă şi vaporii lui A sînt greu solubili în B, vom avea şi aici creştere, aşa că pentru variaţiile continui ale concentrărilor vom obţine curba II a tensiunii de vapori a amesticului. Ea prezintă un maximum. Cazul curbelor III şi IV se înţălege uşor.

Konowalow a arătat că curba I se găseşte realizată la sistemul acid formic + apă; curba II la apă + alcool propilic; curba III la apă şi alcool etilic sau apă + alcool metilic. Curba IV nu se găseşte pînă acum încă realizată[1].

Distilarea fracţionată

În primul loc ni gîndim la o evaporare, pe care o conducem la temperatură constantă, prin rîdicarea unui piston într'un corp de pompă în care am pus soluţia. Făcînd presiunea mai mică, se evaporează părţile mai volatile. Deoarece vaporii au altă compoziţie decît lichidul, evaporarea părţii mai volatile va schimba compoziţia lichidului, în sensul că va rămîne un amestic lichid mai puţin volatil; în general putem spune că evaporarea

[1] În Nernst, pag. 117, e indicată şi literatura.

izotermă se face aşa că lichidul care rămîne are o tensiune de vapori mai mică.

În cazul curbei I se va realiza prin această evaporare lichidul ce corespunde la minimum de presiune. Dacă am plecat de la un amestic de concentrarea *a*, vaporii vor fi mai bogaţi din ce în ce în corp A, iar soluţia se va concentra în corp B. Condensînd vaporii obţinuţi, vom avea un lichid mult mai bogat în A, decît cel de la care am plecat. Repetînd distilarea izotermă, reuşim să separăm corpul A şi va rămîne ca rămăşiţă lichidul de compoziţie *c*. Invers, plecînd de la lichid de compoziţie *b*, obţinem lichid B şi soluţia *c*, ca rămăşiţă (fig. 39).

Pentru curba II din contra, prin distilarea izotermă obţinem ca rămăşiţe lichide, unul din componentele A ori B, iar din vaporii formaţi amesticul lichid de tensiune maximă.

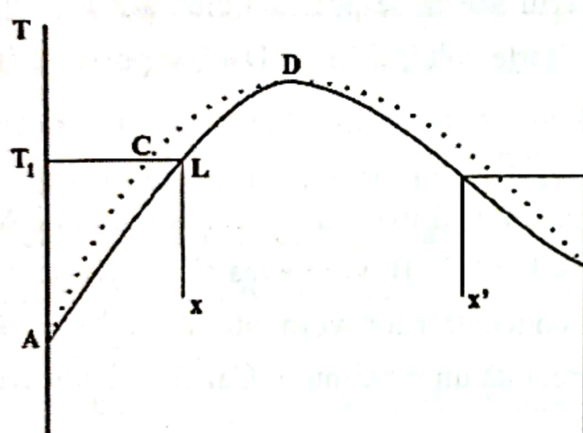


Fig. 40

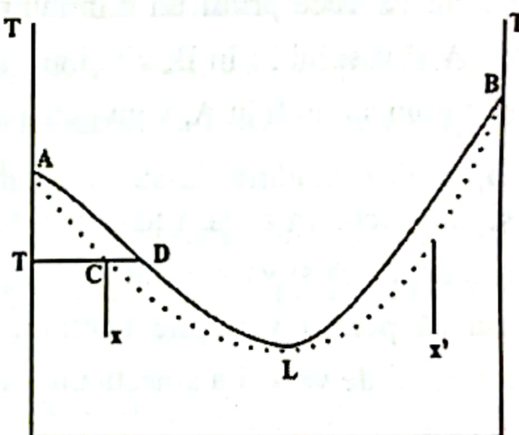


Fig. 41

În cazul curbei III, lichidul cu tensiune de vapori mică va alcătui rămăşiţa lichidă, iar în vapori va trece cel mai volatil. Separările acestea ar reclama timp lung. În practică se operează altfel. Ferbem lichidele sub o presiune constantă *p*, cum este acea atmosferică. Putem schimba acum reprezentarea grafică. Ca să realizăm tensiunea totală de vapori constantă *p*, plecînd de la diferite amesticuri lichide, va trebui să schimbăm temperatura. Vom avea aşa, în echilibru, la diferite temperaturi, o fază de vapori şi alta lichidă; în fiecare avem atît corpul A, cît şi B. Pentru a fixa ideile, vom lua cazul curbei I; adăogirea unei cantităţi mici de B scoboară tensiunea totală; va trebui să încălzim lichidul pentru a avea valoarea presiunii *p*, sub care ferb atît A, cît şi B.

Vom reprezenta grafic atît concentrările fazei lichide (linia plină), cît şi

acelea ale vaporilor (linia punctată) (fig. 40). Pentru temperatura de ferbere a lui A singur, avem punctul A; pentru B punctul B. La o soluție diluată de B în A avem o temperatură de fierbere T_I; compoziția lichidului e dată de punctul L, iar a vaporilor de punctul C, căci solubilitatea vaporilor lui B în A e foarte mare și avem în stare de vapori foarte puțin corp B. Curbele lichidului și vaporilor sînt tangente în D, care corespunde punctului minim din curba I. Dacă, din contra, vaporii lui B sînt foarte puțin solubili în A, îi vom întîlni în cantitate relativ mai mare în vaporii amesticului. Curbele vor avea poziția din fig. 41. La un T dat, mergînd pe o linie orizontală, vom întîlni întîi curba lichidului în C apoi a vaporilor în D.

Să plecăm de la un lichid de compoziția și temperatura arătate prin punctul x în fig. 40. Să-l încălzim, urmînd linia xL; la temperatura arătată prin L, lichidul va intra în ferbere; va trece în vapori mai mult A și punctul L se va mişca spre D. Condensînd vaporii rezultați, vom obține un lichid mai bogat in A. În același timp, pentru a menține ferberea, va trebui să rîdicăm temperatura. Lichidul trimețînd corp A mai mult, ajunge să aibă compoziția corespunzătoare lui D, cînd ferbe la temperatură constantă și dă vapori de compoziție constantă D, ca și un corp unitar. Dacă am fi plecat de la x', vaporii și deci distilatul ar fi mai bogat în B; lichidul care rămîne este totdeauna de compoziția D.

Pentru cazul fig. 41, corespunzătoare curbei II, plecînd de la o soluție de compoziție x, trec în vapori atît A cît și B, dar mai mult din B, care este puțin solubil în A; cu modul acesta, rîdicînd temperatura lichidul devine din ce în ce mai sărac în B și mai bogat în A și punctul C se mişcă pe linia CA. Acum distilatul este amestic de A și B, iar rămășița lichidă conduce, după repetate operații, la corpul A curat. Același lucru dacă am fi plecat din x'; distilatul este amestic de A și B, iar lichidul dă în cele din urmă B curat. Supunînd și în acest caz distilatul la ferberi și condensări repetate, vom obține în cele din urmă un amestic de A și B de compoziție L, ferbînd la o temperatură determinată. Se vede că se pot face amesticuri de punct de ferbere constant. La început, s'a crezut că asemenea amesticuri ar fi adevărate combinații (de exemplu apă + HCl). S'a văzut îndată că părerea era greșită, deoarece, imediat ce schimbăm presiunea de ferbere, se schimbă și compoziția lichidului rămășiță, care ferbe la temperatură constantă (Roscoe, Dittman). Pentru cazul curbei III, curba vaporilor la punctele de ferbere e cea alăturată (fig. 42).

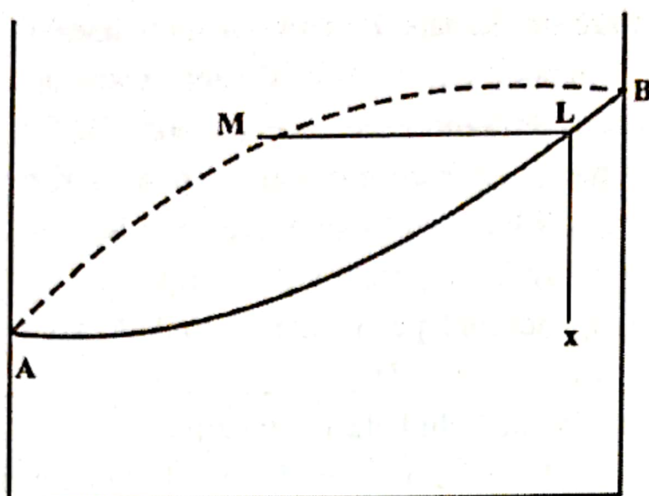


Fig. 42

Plecînd de la lichid x, ferberea dă vapori de compoziţie M, mai bogaţi în A, pe cînd lichidul e mai bogat în B. Prin rîdicarea temperaturii şi distilări repetate, reuşim să separăm corpul A (in distilat) de B (rămas în corpul lichid)[1].

S'ar fi putut trata întîi cazul III: o substanţă mai volatilă A adăogată la alta mai puţin volatilă B rîdică continuu volatilitatea amesticului, rîdicînd tensiunea de vapori de la valoarea π a lui B la p a lui A. Curbele I şi II apar ca repetînd de două ori curba III; la maximum şi minimum putem considera amesticul ca un corp variabil cu presiunea de ferbere.

B. Abateri de la legile soluţiilor

Ca şi în cazul densităţilor de vapori, aceste abateri sînt de două feluri: uneori obţinem ponduri moleculare mai mici decît cele aşteptate, alteori mai mari. Ni vom ocupa pe rînd cu dînsele.

Cînd determinăm pondul molecular al alcoolilor ori acizilor în benzol, prin metoda crioscopică, găsim valori mai mari. Ca şi în cazul densităţilor de vapori, această anomalie se explică prin polimerizare. Combinaţiile hidroxilate au tendinţa de a se polimeriza în unii dizolvanţi. În afară de acest caz, ni vom ocupa de soluţiile de coloide, la cari scoborîrile punctului de

[1] Pentru detalii vezi Nernst, pag. 117 (1921) şi Duhem, *Thermodynamique et Chimie*, pag. 265 (1910).

congelare sînt foarte mici, indicînd un pond molecular foarte mare.

Pentru cazul pondurilor moleculare mici, explicarea dată la soluţii a fost ca şi acea de la gazuri, o disociare. Pentru soluţii avem disociarea electrolitică. O serie de anomalii au găsit o explicare ingenioasă, prin faptul că Van't Hoff a extins teoria soluţiilor, imaginînd soluţiile solide. Ni vom ocupa deci pe rînd de teoria soluţiilor solide, de disociaţia electrolitică şi de coloide.

VI

SOLUŢII SOLIDE

Denumirea aceasta se datorează lui Van't Hoff, care a căutat să cuprindă într'o teorie un număr de fapte izolate. Vom trece în revistă mai întîi aceste fapte de observaţie.

1. După van Bijlert, din soluţiile de tiofen în benzol, prin răcire, se separă la punctul de solidificare un amestic de tiofen şi benzol. În chip normal, ar fi trebuit să se separe numai benzolul, cum se întîmplă la soluţii. Scoborîrea punctului de solidificare e în acest caz mică şi conduce la valori normale pentru pondul molecular al tiofenului. Tot aşa, Beckmann a constatat foarte mici scoborîri ale punctului de congelare la soluţii de iod în benzol. Şi aici se separă un amestic de iod şi benzen.

2. Beckmann, studiind cantităţile de tiofen şi iod în fazele solidă şi lichidă, în echilibru, găseşte că cele două substanţe se împart între cele două faze după coeficienţii de împărţire constanţi.

Asemenea observaţii au mai fost făcute de italienii Ferratini, Garelli şi Bruni. Împărţirea aceasta a substanţei între faza lichidă şi cea solidă, după legea unui coeficient de împărţire constant, arată că faza solidă ar putea fi considerată ca o soluţie de tiofen ori iod în benzen solid. Fiindcă echilibrul se stabileşte răpede, ca la lichide, faptul acesta dovedeşte că moleculele dizolvite se pot mişca oarecum uşor în interiorul dizolvantului solid. De fapt, asemenea mişcări au mai fost observate. Aşa în amesticurile izomorfe substanţele solide se pătrund şi se pot amesteca în orice proporţii, întocmai ca două lichide, apă şi alcool. Analogia poate fi împinsă şi mai departe, deoarece se găsesc substanţe ca sulfatul şi seleniatul de beriliu, cari se amestică numai restrîns, ca apa şi eterul. Nernst[1] împinge analogia şi mai departe, punînd în paralel formarea sărurilor duble cu fenomenul observat la unile lichide, cari, ca amilenul şi apa, nu se dizolvă deloc unul în altul, dar totuşi pot da naştere unui

---

[1] *Theoretische Chemie*, pag. 124.

compus, alcoolul amilic, cînd se combină în proporţii moleculare. În aceeaşi categorie pune trecerea apei şi a altor lichide - alcool, benzol, în cristali (apă, alcool, benzol de cristalizare).

Mişcări de molecule prin corpuri solide se cunosc de mult. Hidrogenul dizolvit în Pt ori Pd se împrăştie treptat prin întregul metal. Bellati şi Lussana au dovedit experimental trecerea H în stare născîndă printr-o placă de fer, pusă deasupra unui tub barometric. Placa închide tubul la partea superioară. De placă e lipit un vas, în care se pune apă acidulată. Introducînd în lichid o anodă şi utilizînd placa de Fe drept catodă, ei observă că Hg din tubul barometric se lasă în jos, în urma trecerii H prin placă. În procedeul de fabricare a oţălului prin cementare, carbonul străbate în fier.

Carbonul străbate prin creuzete de porţelan. Se cunosc cazuri de electroliză a corpurilor solide[1]. Roberts Austen a observat că Au la 251° trece printr-o lamă de Pb. Se cunosc şi cazuri cînd nu există nici un sămn de difuziune. Aşa în petrografie se observă părţi cu margini bine definite avînd altă coloare decît restul cristalului, fără să fi avut loc procese de difuziune, deşi vîrsta unor asemenea cristale se cifrează la milioane de ani.

Dar dacă în corpuri solide au loc procese de difuziune, ar trebui să existe o presiune osmotică şi o scoborîre a tensiunii de vapori a corpului solid. Van't Hoff admite că sisteme ca acele descrise mai sus constituie soluţii solide şi că, prin adăogarea unei substanţe străine, tensiunea de vapori a solidului ar fi scoborîtă. Să urmărim consecinţele ce se pot scoate dintr'o asemenea ipoteză.

Avem un corp curat. La temperatura de topire T a lui, tensiunea de vapori a lichidului este egală cu acea a solidului şi valoarea comună este p. Să admitem că o substanţă străină se împarte la temperatura T, între lichid şi solid. Tensiunile de vapori iau acum valorile p' pentru lichid şi p_1 pentru solid. Fenomenele cari vor avea loc vor atîrna acum de valorile acestea ale lui p' şi p_1.

1. Dacă $p' > p_1$, va distila izoterm lichidul în solid, căci dispare faza cu tensiune de vapori mai mare. Ca să rămînă în echilibru lichidul cu solidul,

[1] Warburg execută electroliza prin sticlă. Într-o eprubetă pune mercur; aşează eprubeta aceasta în alta, iar în spaţiul dintre dînsele pune amalgamă de sodiu. Cu două fire, trece curentul electric, utilizînd amalgamul ca anodă, iar mercurul din eprubeta din interior făcîndu-l catodă. După cîtva timp, constată că mercurul interior s'a transformat în amalgamă; constată acest lucru cu apă şi fenolftaleină.

trebue să rîdicăm acum temperatura. Cazului $p' > p_1$ îi corespunde deci o rîdicare a punctului de solidificare a dizolvantului.

2. Dacă $p' = p_1$, solidul şi lichidul ar putea rămîne în echilibru la T; adăugarea substanţei străine nu modifică temperatura de solidificare.

3. Dacă $p' < p_1$, solidul şi lichidul nu pot rămîne în echilibru la T; la această temperatură se va topi solidul şi va trebui să scoborîm temperatura la $T_1 < T$, pentru a avea din nou egalitate între tensiunile de vapori ale lichidului şi solidului. Adăugarea substanţei străine scoboară acum punctul de congelare, dar valorile ce le-am obţine pentru pondul molecular al substanţei dizolvite n'ar fi exacte. Experienţa confirmă aceste prevederi.

Dizolvind β-naftol în naftalină, avem o rîdicare a punctului de solidificare. Tot aşa la soluţii de Sb în Sn. Analiza a arătat că în aceste cazuri substanţa dizolvită se găseşte în cantitate mai mare în faza solidă, decît în cea lichidă. Asupra acestei chestiuni vom mai reveni. Atunci vom căuta să răspundem şi la întrebarea: presiunea osmotică a soluţiilor solide diluate se poate calcula după legile gazurilor ?

În consideraţiile de mai sus, am avut în vedere numai tensiunea de vapori a lichidului şi solidului. De fapt şi substanţa dizolvită prezintă tensiuni de vapori parţiale în cele două medii; o cercetare completă a fenomenului, din punct de vedere teoretic, cere însă şi considerarea lor.

VII

DISOCIAŢIA ELECTROLITICĂ

În urma a numeroase cercetări experimentale s'a constatat:

1. Că soluţiile de acizi, baze şi săruri minerale în apă prezintă scoborîri anormale ale punctului de congelare al apei[1]. Abaterile acestea dau o presiune osmotică prea mare şi un pond molecular prea mic pentru substanţele dizolvite. Soluţiile acestea conduc curentul electric. Substanţele neelectrolite dau ponduri moleculare normale.

2. Ostwald a studiat solubilitatea oxalatului de calciu şi a sulfurei de zinc în diferiţi acizi şi a constatat că ordinea de dizolvire a acizilor pentru aceste corpuri este aproximativ aceeaşi.

3. Hidroliza esterului şi invertirea zahărului se fac cu repegiuni cari atîrnă de acizii adăugaţi. Aşezînd acizii în ordinea în care ei influenţază repegiunea de reacţie, se obţin tablouri, cari concordă cu cele obţinute la dizolvirea oxalatului de Ca şi a SZn.

Aceste constatări rămîneau fără explicare şi Ostwald se întreabă cînd va veni noul Dalton care să dea explicaţiile teoretice mulţămitoare. În special a atras atenţia faptul că soluţiile de acizi, baze, săruri conduc curentul electric; acizii, bazele, sărurile se numesc electrolite. În 1857, Clausius exprimă convingerea că în electrolite trebue să avem măcar urme de molecule disociate în ioni şi aceşti ioni servesc la transportul electricităţii şi se separă la electrozi. Numirea de ioni o datorăm lui Faraday. Într'o soluţie de ClK, de exemplu, în apă, repegiunile moleculelor de KCl se găsesc distribuite după legea lui Maxwell şi deci unele din molecule, în număr mic, trebuind să aibă o repegiune enorm de mare, se pot disocia.

După Nernst, tot în acest sens trebuesc luate şi ideile exprimate de Helmholtz în 1880[2]. Planck în 1887 dezvoltă idei analoge. Acel care, fără

---

[1] Raoult, Comptes Rendus din august 1884.

[2] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 445 (1921), se găseşte un citat din

îndoială, rezolvă complet chestiunea e Svante Arrhenius[1] (1887). Noi vom prezenta acum chestiunea numai din punct de vedere al abaterilor de la legile soluţiilor, rămînînd să revenim în *Electrochimie* asupra ei. O contribuţie interesantă o datorăm fără îndoială şi lui Raoult, care în lucrarea citată (1884) arată că scoborîrile punctelor de congelare atîrnă de numărul ionilor din moleculă şi de valenţa lor şi că s'ar putea calcula depresiunile punctelor de congelare. Aşa o moleculă-gr. de neelectrolit scoboară punctul de îngheţare al apei cu 1,85°. La ClK, în soluţii diluate, depresiunea pentru o moleculă-gr. este dublă $3,7° = 2 \cdot 1,85$; la $BaCl_2$ e triplă $3 \cdot 1,85$ etc.

Arrhenius admite că electrolitele în soluţie îşi au unele molecule desfăcute în ioni: anioni (încărcaţi negativ) şi cationi (încărcaţi pozitiv). Curentul electric găseşte aceste molecule gata disfăcute; nu curentul le disface; curentul electric se foloseşte numai de dînsele. De aceea teoria lui Arrhenius se numeşte a disociaţiei electrolitice. Astăzi, cînd în urma lucrărilor fizicienilor Bragg, Debye şi Scherrer s'a putut stabili că avem asemenea ioni gata formaţi în cristali, ideea ne apare ca evidentă.

Fiecare ion din soluţie joacă rol de moleculă. Deoarece prin disociare electrolitică apar mai multe molecule, presiunea osmotică e mai mare şi scoborîrile punctelor de congelare sînt iarăşi mai mari decît la soluţiile de neelectrolite, în cari avem acelaşi număr de mol. gr. Fracţia de electrolit disociată se numeşte grad de disociare; o vom nota ca de obiceiu cu α. Meritul lui Arrhenius este, între altele, că a arătat metodele pentru determinarea lui α. Avem la îndemînă două metode.

Metoda I. Să determinăm scoborîrea punctului de congelare ΔT la o soluţie; calculăm concentrările în mol. gr. η de corp dizolvit la 1000 gr. de dizolvant; formula

$$\frac{\Delta T}{E} = \frac{a}{M} = \eta$$

arată că acest număr η de molecule gr. se obţine din cîtul $\Delta T / E$ şi aşa se şi poate calcula η la o soluţie de neelectrolit. Considerăm acum o soluţie de

Helmholtz.

[1] Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 1 (1887).

electrolit în apă; $E = 1,85$; cîtul $\Delta T/1,85$ măsoară şi acum numărul real de mol. gr. de corp dizolvit la 1000 gr. de dizolvant. Dar dacă notăm cu α gradul de disociare al unei substanţe, care dă doi ioni, atunci numărul de mol. gr. la electrolit se calculează uşor ţinînd samă că

$(1-\alpha)\eta$ reprezintă mol. gr. de corp nedisociat
$\alpha\eta$ reprezintă mol. gr. de anion
$\alpha\eta$ reprezintă mol. gr. de cation

Numărul total de molecule este deci

$$(1-\alpha)\eta + 2\alpha\eta = (1+\alpha)\eta = \frac{\Delta T}{1,85}$$

Experimental se determină ΔT şi η. Avem atunci posibilitatea de a avea α = gradul de disociare din

$$\alpha = \frac{\Delta T}{1,85\eta} - 1$$

Metoda a II-a. Se bazează pe relaţiunile stabilite de Arrhenius între gradul de disociare şi conductibilitatea echivalentă a soluţiei. Aceste relaţiuni le vom stabili în *Electrochimie*. Cînd sarea e total disociată, $\alpha = 1$ şi conductibilitatea limită λ_∞ este, după o lege a lui Kohlrausch, suma mobilităţilor A şi K ale anioniului şi cationului

$$\lambda_\infty = A + K$$

Într'o soluţie mai concentrată, cu gradul de disociare α, numai fracţia disociată conduce, după Arrhenius, curentul electric şi avem

$$\lambda = \alpha(A + K)$$

ceea ce dă

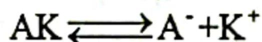
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Un electrolit este binar cînd dă naştere la doi ioni; de exemplu, KCl, NaCl, HCl, KOH etc; din contra, $BaCl_2$ este electrolit ternar etc. În tabloul următor, dăm cîteva date numerice ale valorilor lui α calculate după ambele metode, pentru concentrări de 1%.

	Metoda $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	Metoda punctului de congelare		Metoda $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	Metoda punctului de congelare
$Ba(OH)_2$	0,84	0,85	HCl	0,92	0,94
$Ca(OH)_2$	0,80	0,80	HNO_3	0,92	0,94
LiOH	0,83	1,02	$B(OH)_3$	0,00	0,11
NaOH	0,88	0,96	H_2S	0,00	0,04
KOH	0,93	0,91	KCl	0,86	0,82
NH_4OH	0,01	0,03	KNO_3	0,81	0,67
			$NaNO_3$	0,83	0,86

Disociaţia electrolitică şi izoterma de reacţiune. Legea lui Ostwald

După Ostwald, într'un electrolit binar am avea un echilibru chimic între moleculele nedisociate, anioni şi kationi, de forma



De exemplu, la KCl avem



Se obicinuieşte a se arăta anionul cu un sămn minus pus sus, iar kationul cu un plus. Dacă α e gradul de disociare şi η concentrarea la litru, în 60 echivalente gr. avem, aplicînd legea maselor

$$\frac{\alpha\eta \cdot \alpha\eta}{(1-\alpha)\eta} = C \quad (\text{constantă})$$

Sau

$$\frac{\alpha^2\eta}{1-\alpha} = C$$

Ostwald a arătat că soluţiile de acid acetic se supun acestei legi; el determină $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$. Pentru acidul acetic avem

$$C = 0,0000178$$

şi

$$\log_{10} C = -5,25$$

Tabloul următor arată valorile lui α calculate, cu ajutorul formulei

$$\frac{\alpha^2 \eta}{1-\alpha} = 0,0000178$$

Pentru comparare dăm şi valorile $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha$ observate. Pentru a evita fracţii zecimale lungi, tabloul dă aceste valori înmulţite cu 100; coloana I dă V = volumul în care se găseşte un echivalent gr. de acid acetic. Temperatura este $t = 14,1°$.

V	λ	100α obs.	100α calc.
0,994	1,27	0,402	0,42
2,02	1,94	0,614	0,60
15,09	5,26	1,66	1,67
18,1	5,63	1,78	1,78
1000	46,6	14,7	15
3010	64,8	20,5	20,2
7480	95,1	30,1	30,5
15000	129	40,8	40,1
∞	346	100	100

Se vede din tablou că gradul de disociare creşte cu diluarea, ceea ce este în acord cu cerinţa principiului lui Le Chatelier-Braun. Într-adevăr, diluînd o soluţie a unui electrolit, trebue de la sine să aibă loc acea schimbare care se opune diluării, adică creşterea lui α. Rezultatele la cari s'a ajuns prin aplicarea acestei teorii au fost neaşteptate. S'ar putea spune că au fost radical schimbate aspectele a numeroase probleme de chimie, biologie etc. În cele ce urmează le vom trece pe scurt în revistă. Legăturile dintre disociarea electrolitică şi

conductibilităţi le vom arăta în *Electrochimie*.

Echilibre în soluţii de electrolite. Rezultate (după Nernst)

1. Unele electrolite sînt slab disociate (H_2S, $B(OH)_3$ etc. din tabloul dat mai înainte), altele puternic disociate (KCl, HCl etc.).
2. Acizii slab disociaţi sînt şi slabi din punct de vedere al reacţiunilor chimice; acizii tare disociaţi sînt acizi puternici.
3. Sărurile tuturor acizilor, fie slabi fie tari, sînt puternic disociate. Sulfaţii metalelor bivalente sînt mai puţin disociaţi; în concentrare 0,5 N, disociarea abea atinge 25% la $CuSO_4$, $ZnSO_4$.
4. Legea lui Ostwald se aplică numai la electrolitele slab disociate. Electrolitele puternic disociate nu i se supun. Pînă acum nu s'a putut explica acest fapt[1].
5. Gradul de disociare variază puţin cu temperatura.
6. Coloarea ionilor. Soluţiile cari au ionii de Cl, Br, I, NO_3, SO_4, K, Na, Ba, Ca, NH_4,... sînt incolore; ionii aceştia n'au coloare. Cromaţii în genere dau soluţii galbene, sărurile de Cu soluţii albastre. Cercetările lui Ostwald au arătat că diferiţii permanganaţi (de Li, Cd, NH_4, Zn, K, Ni, Mg, Cu, H, Al,...) prezintă aceleaşi spectre de absorbţie, datorite anionului acidului permanganic, MnO_4. Coloarea se schimbă uneori cu valenţa, aşa ionul de Cr trivalent e verde, cel bivalent violet, tot aşa Fe^{II} şi Fe^{III} au colori deosebite. Mai poate avea loc schimbare de coloare, cînd un ion colorat formează un nou ion cu alte corpuri; aşa în soluţiile de Cl_2Mn, SO_4Mn etc. ionul Mn^{II} are altă coloare decît în MnO_4. La soluţii de $CuCl_2$, variază coloarea şi cu temperatura şi cu diluarea. În acord cu teoria lui Werner, se admite că în soluţii diluate se formează ionul $Cu(H_2O)_4$ albastru, care se întîlneşte şi în SO_4Cu cristalizat şi în soluţiile acestuia în apă. Acest ion $Cu(H_2O)_4$ se întîlneşte deci în toate soluţiile albastre diluate ale sărurilor de cupru în apă. Odată cu concentrarea, la soluţii de $CuCl_2$ se formează probabil radicalul $CuCl_4$, care e verde. Se întîlneşte şi în clorura cuprică cristalizată, precum şi la temperatură mai înaltă.

Ca şi în celelalte cazuri de disociare, adăogarea unei substanţe cu un ion comun trebue să dea îndărăt gradul de disociare. Vom vedea că această

---

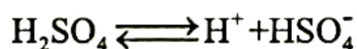
[1] Compară Nernst, pag. 581 şi 613.

prevedere se realizază în cazul solubilităţii sărurilor. Vom utiliza-o apoi la teoria indicatorilor. Aici amintim că, dacă la soluţii albastre de clorură cuprică (ionul $Cu(H_2O)_4$) adăogăm HCl, coloarea trece în verde (ionul $CuCl_4$).

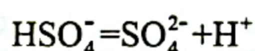
7. Proprietăţile comune tuturor acizilor în soluţii se datoresc ionului de H, comun tuturor acizilor. Din contra, toate bazele au ionul de OH. În soluţie de paranitrofenol, molecula nedisociată este incoloră; din contra, anionul este galbăn intens. Adăogînd la soluţii de paranitrofenol un acid, ionul de H al acidului dă îndărăt disociarea paranitrofenolului, ale cărui molecule neutre întregi sînt incolore şi soluţia se decolorează.

8. Ionii pot reacţiona între dînşii sau cu alte substanţe. Aceste reacţii se fac foarte de multe ori extrem de repede. Reacţiile tipice şi caracteristice din chimia minerală se raportează la ioni. Aşa toţi ionii de Ag sînt precipitaţi de ionii de clor şi invers. Cînd însă Cl îl avem în alt ion, ca în ClO_3, CCl_3COO, $PtCl_6$, ori Fe în $Fe(CN)_6$, reactivii pentru Cl, ori pentru ionii de Fe^{II} şi Fe^{III} nu mai dau reacţiile caracteristice.

9. Cînd un electrolit poate da mai mult decît doi ioni, disociarea se face treptat. Aşa, avem



$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$



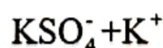
$$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$$

Clorurele de Ca, Sr, Ba, Mg şi Cu sînt cam tot atît de tare disociate; din contra, clorura de Cd şi cea de Hg mult mai puţin.

10. Sărurile formate din acizii monobazici cu alcalinele, NH_4, Ag şi taliul sînt, în soluţii diluate, egal disociate, cînd considerăm concentrări echivalente; ele sînt deci tot atît de disociate ca şi KCl. Regula e generală pentru disociarea în doi ioni şi ea cuprinde şi cazuri ca acestea



$$PbCl^+ + Cl^-$$



$$KSO_4^- + K^+$$

Mulţi acizi polibazici se supun legii lui Ostwald pentru electrolitele binare pe o mare întindere a concentrărilor şi nu disociază ionul al doilea ori al treilea decît în soluţii foarte diluate.

Afinitatea acizilor organici. Influenţa substituenţilor

În urma lucrărilor foarte întinse şi detaliate ale lui Ostwald şi ale elevilor lui, s'a stabilit că constantele izotermei de disociare variază cu natura

radicalilor la compuşii obţinuţi prin substituire de radicali. Radicalii C_6H_5, OH, S, halogen, COOH şi CN fac să crească caracterul negativ al unei substanţe, pe cînd CH_3, adiţiunea de H, NH_2 fac să crească caracterul pozitiv. În tabloul următor dăm cîţiva acizi, împreună cu acizii derivaţi prin substituire, precum şi valorile constantei înmulţite cu 100.

	100K
CH_3COOH	0,0018
$CH_2(OH)$-COOH	0,0152
CH_3COSH	0,0469
$CH_2ClCOOH$	0,155
Acid toluilacetic	0,0556
CCl_3COOH	121
ac. malonic $CH_2(COOH)COOH$	0,158
$CH_2(CN)COOH$	0,370

În toate aceste cazuri, substituentul a făcut să crească valoarea lui K, deci şi gradul de disociare α. Din contra, la

CH_3CH_2COOH	0,00134
$CH_2(NH_2)COOH$	foarte mic

Substituirea a scăzut K şi α. Dacă plecăm de la o bază, avem rezultatele următoare:

	100K
NH_4OH	0,0023
$NH_3(CH_3)OH$	0,05
Benzilamina $NH_3(CH_2C_6H_5)OH$	0,0024
Anilina $NH_3(C_6H_5)OH$	0,000000011

Se mai constată că influenţa substituentului este funcţie şi de depărtarea acestuia de locul unde se face disocierea.

	$100K$
acid orto nitro benzoic	0,616
acid meta nitro benzoic	0,0345
Benzilamina $C_6H_5CH_2NH_3OH$	0,0024
Toluidina $CH_3C_6H_4NH_3OH$	Circa 10^{-12}
ac. oxalic COOH-COOH	10
ac. malonic $COOH\text{-}CH_2COOH$	0,158
ac. succinic $COOH\text{-}CH_2CH_2COOH$	0,00665
acid maleic	1,17
acid fumaric	0,093

Aceste fapte arată de cît folos pot să fie determinările valorilor lui K, pentru fixarea unor formule structurale şi chiar pentru consideraţii stereochimice. Dăm după Nernst valorile lui K la cîţiva acizi.

	$100K$
Acid malic	0,0395
ac. formic HCOOH	0,0214
ac. benzoic C_6H_5COOH	0,006
ac. butiric C_3H_7COOH	0,00149
ac. salicilic $C_6H_4(OH)COOH$	0,102
ac. cinamic $C_6H_5CH{=}CHCOOH$	0,00355
ac. acetic CH_3COOH	$10^{10}K$=180000
ac. carbonic HCO_3H	3040
Hidrogen sulfurat HS-H	570
ac. boric BO_3H_2H	17
ac. cianhidric CN-H	13
Fenol $C_6H_5O\text{-}H$	1,3

Soluţii izohidrice

Am văzut că adăogînd la o soluţie de electrolit o altă substanţă, care prin disociare dă un ion comun cu cea dintîi, disociaţia dă îndărăt. Să luăm cazul soluţiilor a doi acizi, cari au comun ionul de H. La un volum de soluţie a acidului întîi să adăugăm un volum egal de soluţie a acidului al II-lea. Dacă în general cele două soluţii au în volume egale concentrări deosebite de ion de H, adăogarea lor în volume egale va schimba concentrările ionilor de H, aşa că conductibilitatea amesticului va fi diferită de media conductibilităţilor componentelor.

Dacă însă cei doi acizi au în volume egale aceleaşi concentrări ale ionilor de H, la amestic de volume egale acizii aceştia nu-şi schimbă starea de disociare şi conductibilitatea electrică a amesticului va fi egală cu media conductibilităţilor componentelor. Asemenea soluţii se numesc izohidrice. Fenomenul e general. Dacă amestecăm două soluţii de cloruri a două metale monovalente, cari au acelaşi *K*, ele vor avea aceeaşi concentrare a ionului comun numai cînd vor avea şi soluţiile concentrări egale. Determinarea izohidriei cu ajutorul conductibilităţilor electrice alcătueşte deci o metodă de determinare a concentrărilor ionilor la o substanţă, cînd cunoaştem starea de disociare la o altă substanţă cu ion comun.

Neutralizarea unui acid printr-o bază

Apa conduce foarte rău curentul electric. Conductibilitatea specifică a ei este foarte mică. Asta însamnă că disocierea apei în ionii OH^- şi H^+ este foarte slabă. Dacă la o soluţie de acid (cu mulţi ioni de H^+) adăogăm o soluţie a unei baze (mulţi ioni de OH^-), cei doi ioni de H^+ şi OH^- sînt în cantitate cu mult mai mare decît sînt în genere ionii aceştia la apă. Atunci o parte din ionii de H^+ se unesc cu cei OH^- pentru a da molecule de apă nedisociate.

În neutralizarea unui acid cu o bază, avem deci în definitiv acelaşi fenomen chimic, combinarea ionului de H cu cel de OH. Cînd acidul şi baza sînt total disociate, această neutralizare va fi însoţită de acelaşi fenomen termic: căldura de neutralizare va fi aceeaşi, independentă de anion ori cation,

lucru ce l-am constatat în *Termochimie*[1]. Dacă însă acidul ori baza nu sînt complet disociate, prin creşterea volumului în urma neutralizării au loc variaţii ale gradului de disociare, însoţite şi ele de fenomene termice, cari se adaogă la fenomenul principal (cazul neutralizării acidului sulfuric ori carbonic).

Împărţirea unei baze între doi acizi

Problema aceasta s'a pus încă din veacul al 18-lea. Ni închipuim într'un volum *V* cîte un echivalent de acid SH şi S'H; adăogăm un echivalent al unei baze, de exemplu, NaOH. S'a pus întrebarea: cu care din cei doi acizi se combină baza, sau dacă se împarte între amîndoi. După Bergmann, problema se rezolvă în chipul următor: dacă acidul SH este mai tare decît S'H, baza se va combina exclusiv cu SH, în genere cu acel care are afinitate mai mare. După Berthollet, baza se împarte între cei doi acizi, dînd loc unui echilibru chimic. Dacă la echilibru adăogăm acid SH, baza se va combina din ce în ce mai mult cu acest acid, dînd sarea SNa în soluţie; odată cu aceasta se pune în libertate S'H; adăugînd din contra din ce în ce mai mult S'H, vom avea sare S'Na din ce în ce mai multă şi se va pune în libertate SH.

Care din aceste două concepţii rămîne? Problema poate fi rezolvită atît pe cale teoretică, cît şi experimentală. Admitem că cei doi acizi sînt disociaţi în mod neegal; admitem că SH, de exemplu, este mai tare disociat decît S'H; în soluţie vom avea atunci mai mulţi ioni de H de la SH decît de la S'H. În conformitate cu legea maselor, ionii de OH se vor combina cu mai mulţi ioni de H de la SH decît de la S'H, adică baza se va împărţi între cei doi acizi, combinîndu-se în cantitate mai mare cu acidul mai puternic disociat. Punîndu-ne în anumite condiţiuni, putem da chiar o expresie matematică acestor consideraţii.

Admitem în primul loc că ambii acizi, SH şi S'H, sînt foarte slab disociaţi. Mai admitem că sărurile lor SNa şi S'Na sînt puternic disociate şi, în conformitate cu experienţa, le luăm egal disociate. Fie α gradul de disociare a

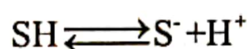
[1] Pag. 63 (*n. a.*), corespunzând pag. 84 din ediţia noastră (*n. ed.*).

sărurilor; fie γ concentrarea ionilor de H din amestic. Admitem că baza a neutralizat cantitatea de $1-x$ echivalenţi din acidul întîi şi x echiv. gr. din al doilea; atunci în libertate sînt

x echiv. gr. de acid SH

1-x echiv. gr. de acid S'H

Considerăm echilibrele chimice



$$SH \rightleftarrows S^- + H^+$$



$$S'H \rightleftarrows S'^- + H^+$$

Volumul de soluţie este 1. Aplicînd legea maselor la reacţiile acestea, considerăm acizii aşa de slab disociaţi, încît γ e foarte mic în comparaţie cu x şi 1 - x. Atunci la acidul SH partea nedisociată o putem confunda cu x, iar la S'H cu 1 - x. În aceste condiţii, notînd cu K_1 şi K_2 constantele de disociare ale celor doi acizi, legea lui Ostwald dă

$$K_1 x = \gamma \cdot \text{conc. ionilor } S = \gamma\alpha(1-x)$$
$$K_2(1-x) = \gamma \cdot \text{conc. ionilor } S' = \gamma\alpha x$$

căci ionii S şi S' provin numai din disocierea sărurilor. Atunci, prin împărţire, obţinem

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^2 \qquad (1)$$

Dar înainte de neutralizare acizii aveau gradele de disociare α_1 şi α_2. Atunci legea maselor aplicată acestor acizi înainte de neutralizare dă

$$\frac{\alpha^2\eta}{1-x} = K_1 = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \quad \text{la SH}$$
$$K_2 = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} \quad \text{la S'H} \qquad (2)$$

căci concentrările lor în volumul 1 sînt 1. Dar acizii fiind slabi, gradele lor de disociare α_1 şi α_2, sînt foarte mici în comparaţie cu 1 şi formulele (2) trec în

$$K_1 = \alpha_1^2$$
$$K_2 = \alpha_2^2 \qquad (3)$$

ceea ce dă

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2 \qquad (4)$$

Din (1) şi (4) obţinem

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \qquad (5)$$

adică pentru cantităţi echivalente de acizi slabi, baza se împarte între aceştia proporţional cu gradele de disociare sau cu cantităţile de ioni de H disociate de acizi.

Experimental problema a fost atacată încă din 1854 de Thomsen. Neutralizînd un echiv. gr. de SH cu NaOH, se dezvoltă căldura Q_1; la S'H, neutralizarea dă Q_2. Amesticul neutralizat cu NaOH dă căldura Q_3. Din aceste date, Thomsen calculează uşor cît acid SH şi cît S'H a neutralizat baza.

În 1878, Ostwald întrebuinţază metoda densităţilor pentru rezolvirea problemei. Un echivalent de SH pe litru neutralizat cu un echivalent de NaOH pe litru dă o variaţie de densitate Δ_1 ; din contra, la neutralizarea lui S'H cu NaOH, variaţia de densitate este Δ_2. Cînd adăogăm un litru de 1/1 n. NaOH la un volum de soluţie care conţine 1 echiv. gr. SH şi 1 echiv. gr. S'H, avem variaţia de densitate Δ_3. Putem astfel afla cît NaOH s'a combinat cu SH şi cît cu S'H. Tot aşa se poate întrebuinţa variaţia indicelui de refracţie.

Tabela următoare conţine cîteva date numerice luate din lucrarea lui Ostwald. În coloana I, sînt indicaţi acizii luaţi în amestic cîte 1 echivalent şi neutralizaţi cu o bază (1 echivalent). În coloana a doua, $1-x$ obs., se arată cantitatea de bază luată de acidul întîi, determinată prin metoda variaţiei de densitate, iar în $1-x$ calc. sînt datele deduse din gradele de disociare.

	$1-x$ obs.	$1-x$ calc.
HNO_3, CCl_2HCOOH	0,76	0,69
HCl, $CHCl_2COOH$	0,74	0,69
CCl_3COOH,$CHCl_2COOH$	0,71	0,69

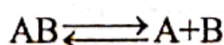
$CHCl_2COOH$, ac. lactic	0,91	0,95
CCl_3COOH, $CH_2ClCOOH$	0,92	0,91
CCl_3COOH, $HCOOH$	0,97	0,97
$HCOOH$, ac. lactic	0,54	0,56
$HCOOH$, CH_3COOH	0,76	0,75
$HCOOH$, ac. butiric	0,80	0,79
$HCOOH$, ac. izobutiric	0,79	0,79
$HCOOH$, ac. propionic	0,81	0,80
$HCOOH$, ac. glicolic	0,44	0,53
CH_3COOH, ac. butiric	0,53	0,54
CH_3COOH, ac. izobutiric	0,53	0,54

Tăria acizilor atîrnă deci de numărul de ioni de H puşi de dînşii în libertate prin disociare electrolitică şi determinarea gradului de disociare a acizilor ni dă deci o primă măsură a puterei acestor acizi. Cercetînd solubilitatea oxalatului de calciu ori a SZn în diferiţi acizi, Ostwald a constatat că, cu cît un acid e mai puternic, cu atît dizolvă mai mult din aceste substanţe. În acelaşi fel se rezolvă şi chestiunea tăriei bazelor: o bază e cu atît mai puternică, cu cît dă, prin disociare electrolitică, mai mulţi ioni de OH.

Hidroliză

Am văzut că apa, deşi slab disociată, are totuşi ioni de H şi de OH. Cînd dizolvim o sare în apă, disociaţia electrolitică a sării dă naştere la ioni, cari caută să dea echilibre chimice nu numai între dînşii, ci şi între aceşti ioni şi ionii apei. Cu modul acesta, apa prin ionii ei poate discompune o sare în acid şi bază şi fenomenul este cunoscut sub numele de hidroliză. Ca să înţălegem acţiunea aceasta a apei vom considera cazurile următoare :

1. Se dizolvă în apă sarea unui acid tare cu o bază slabă. Disociaţia electrolitică dă



$$AB \rightleftarrows A+B$$

A fiind anionul şi B kationul sării. Dar baza fiind slabă, imediat se vor forma molecule nedisociate BOH, din B şi ionii OH ai apei. Prin alipirea ionilor OH la B, echilibrul dintre ionii apei este stricat; molecule noi de apă se vor disface în ionii H şi OH; dar acidul fiind tare, anionul A şi H rămîn disociați. La echilibru, vom avea deci ionii B, A, H şi molecule nedisociate B(OH). Soluția va reacționa acid, căci are ioni de H.

Cazul se întîmplă la dizolvirea alaunului, ori a $FeCl_3$ în apă. Walker a cercetat cazul clorhidratului de anilină; anilina fiind o bază foarte slabă, hidroliza este puternică şi echilibrul chimic este dat de



$$Cl^- + B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + Cl^- + H^+$$

Notînd concentrările diferitelor corpuri cu formula pusă în paranteză, avem la echilibru

$$\frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \text{constantă}$$

Walker determină concentrarea ionilor de H, $[H^+]$, din saponificarea acetatului de metil, metodă pe care vom descrie-o mai tîrziu; concentrarea cationului, $[B^+]$, corespunde cantității de sare nehidrolizată; în sfîrşit, cantitatea de bază nedisociată [BOH] este egală cu acea a bazei din sare. Atunci avem $\frac{\text{Bază} \cdot \text{acid}}{\text{Sare nedisociată}} = \text{constant}$, relațiune pe care Walker o găseşte satisfăcută.

2. Cînd acidul este slab şi baza tare, hidroliza va da naştere la molecule de acid nedisociate şi la ioni de OH. Soluția sărei va reacționa bazic. Aşa e cazul soluțiilor de borax, carbonat de sodiu, fosfați de Na ori K etc. Shields a urmărit fenomenul cantitativ, determinînd cantitatea de ioni OH formată în hidroliză; metoda e acea a saponificărei acetatului de metil, pe care vom descrie-o mai tîrziu. El a găsit la 25° în soluții 0,1 n următoarele cifre:

KCN hidrolizat	1,12%
CO_3Na_2	3,17%
Fenat de K	3,05%
Borax	0,5%
CH_3COONa	0,008%

Reacția pentru KCN este



$$CN^{-}+H_2O \rightleftarrows OH^{-}+HCN$$

Pentru echilibru avem acum

$$\frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}=\frac{\text{conc. acid}\cdot\text{conc. }OH^-}{\text{conc. KCN}}=\text{constantă.}$$

Deoarece cantitatea de sare hidrolizată e acum mică, avem

$$[HCN]=[OH^-]=\text{acid}$$

și deci

$$[OH^-]^2=\text{constantă}\cdot\text{conc. KCN}$$

sau

$$[OH^-]=\text{proporțional cu }\sqrt{[\text{KCN}]}$$

3. Cazul cînd atît acidul, cît și baza sînt slabi. În acest caz, acțiunea hidrolitică a apei va fi foarte puternică. Așa apa discompune la căldură boratul de argint, dînd oxid de argint; tot așa apa discompune acetatul feric la ferbere în oxid de fer și acid acetic. Alteori, acțiunea hidrolitică e așa de puternică, că are loc la răce. Așa în chimia analitică tratînd cu un carbonat soluții de Al, săr ferice sau Cr, se precipită hidroxizii rezultați din hidroliza carbonaților. $S(NH_4)_2$ precipită din sările de Al hidroxid, căci acțiunea hidrolitică a apei asupra sulfurei de Al conduce la hidroxid, $Al(OH)_3$.

4. Cînd atît acidul, cît și baza sînt tari, hidroliza este slabă.

Disociația apei

Am arătat mai sus că în soluție 0,1 n CH_3COONa în apă de 25°, avem 0,008% hidrolizat. Hidroliza dă acid acetic, care poate fi considerat ca total nedisociat în prezența marei cantități de anioni CH_3COO și bază NaOH care poate fi considerată ca total disociată. Cantitatea de NaOH formată este de 0,008%. La echilibru avem

$$[CH_3COOH]=[OH]=0{,}000008\ \text{mol/litru}$$

Concentrarea anionului CH_3COO este 0,1 mol. gr. litru; pentru a avea disociarea apei, trebue să cunoaştem încă concentrarea ionului de H, care e dată de izoterma de disociare a acidului acetic

$$K[CH_3COOH]=[H^+][CH_3COO^-]$$

Dar $K=0{,}0000178$. Atunci

$$[H^+]=\frac{0{,}0000178\cdot 0{,}000008}{0{,}1}=1{,}42\cdot 10^{-9}$$

La apă distilată, legea maselor dă

$$[OH^-][H^+]=c^2=\text{constantă}\cdot\text{conc. apei}$$

dacă notăm cu

$$c=[OH^-]=[H^+]$$

Productul ionilor c^2 la apă rămîne o cantitate constantă. În soluţia de acetat de sodiu în apă, am găsit experimental concentrarea ionilor de $OH^-=0{,}000008$ şi am calculat concentrarea ionilor $[H^+]=1{,}42\cdot 10^{-9}$. Atunci $c^2=0{,}000008\cdot 1{,}42\cdot 10^{-9}$, ceea ce dă pentru

$$c=\sqrt{1{,}42\cdot 0{,}8\cdot 10^{-14}}=1{,}1\cdot 10^{-7}$$

În apă curată deci cantitatea de ioni de OH^-, egală cu acea a ionilor de H^+, este de 0,11 milionimi normal. Odată cu aceste cifre, dăm şi altele obţinute pe alte căi. S'a găsit deci:

a. $c=1{,}1\cdot 10^{-7}$ mol. gr. în litru la 25° din hidroliza acetatului de sodiu (Arrhenius).

b. $c=1{,}2\cdot 10^{-7}$ (Wijs), saponificarea acetatului de metil la 25°.

c. $c=0{,}8\cdot 10^{-7}$ la 19°, din forţa electromotrice.

d. $c=1{,}05\cdot 10^{-7}$ la 25°, din conductibilitatea electrică (Kohlrausch şi Heydweiler).

De celelalte metode ni vom ocupa mai tîrziu.

Indicatori

Indicatori sînt, în înţeles mai larg, substanţele cari prin schimb de coloare arată sfîrşitul unei reacţii. Ni vom ocupa în special de indicatorii

întrebuinţaţi în acidimetrie şi alcalimetrie. Ca indicator poate servi orice acid ori bază slabă, al cărui radical, ca ion, are altă coloare decît molecula nedisociată. Numai dacă acidul ori baza sînt slabi, o cantitate mică de ioni de H (pentru indicatorul acid) ori de OH (pentru indicatorul bazic) poate produce schimbare de coloare. Într-adevăr, dacă indicatorul e acid slab, un exces de ioni de H îi dă total îndărăt disociaţia electrolitică, aşa că, în soluţiile cu exces de ioni de H, moleculele indicatorului sînt nedisociate; din contra, în soluţie slab bazică (cu un mic exces de ioni de OH), acest indicator acid formează o cantitate mică de sare total disociată. În modul acesta, anionul acidului va fi liber în soluţie. Dacă acest anion are altă coloare decît molecula întreagă (nedisociată), trecerea de la licoare slab bazică (cu puţini ioni de OH) la licoare slab acidă (cu exces mic de ioni de H) se va face cu schimbare de coloare. Acelaşi lucru se va putea spune pentru cazul cînd indicatorul e bază slabă. Aşa paranitrofenolul e un acid slab. Molecula nedisociată a lui e incoloră, pe cînd anionul lui e colorat intensiv galbăn. În soluţie acidă, paranitrofenolul va fi incolor; în soluţie bazică, colorat în galbăn. Fenolftaleina este şi ea un indicator slab acid. În soluţie acidă, molecula ei întreagă este incoloră; în soluţie slab bazică, ea dă un anion colorat intensiv în roş. Metilorange e indicator bazic: în soluţie acidă e colorat intensiv roş, în soluţie bazică galbăn.

Pentru a înţălege în ce condiţii se poate întrebuinţa un indicator, vom considera cazul fenolftaleinei. Ni închipuim o soluţie de NaOH într'un pahar; din biuretă lăsăm să curgă acid; schimbarea de coloare a fenolftaleinei adăugate ca indicator în pahar se prinde foarte bine. Dar dacă în pahar am avea soluţie de NH_4OH în loc de NaOH, titrarea cu fenolftaleină ca indicator e imposibilă, căci sarea de amoniu a fenolftaleinei este puternic hidrolizată. Din această hidroliză rezultă molecule întregi de fenolftaleină şi coloarea roşă începe a scădea ca intensitate cu mult înainte de a fi neutralizat tot amoniacul cu acid din biuretă. Ochiul nu poate prinde în acest caz schimbul de coloare. De aceea nu putem face titrări acidimetrice cu fenoftaleină, dacă în prezenţă avem săruri amoniacale. Din contra, cu metilorange, roşu de Congo, acid rosolic ori alt indicator mai puternic disociat decît fenolftaleina asemenea

titrări se pot face. Se vede deci că din cauza hidrolizei trebue să evităm întrebuinţarea unui indicator acid slab cu o bază slabă, ori invers a unui indicator bazic slab cu un acid slab. Indicatori slab acizi nu pot fi întrebuinţaţi la titrarea bazelor slabe şi de asemenea indicatorii slab bazici nu pot fi întrebuinţaţi la titrare de acizi slabi. Ca lichid cu care titrăm, trebue să întrebuinţăm totdeauna licori de acizi ori baze puternice (soluţii de HCl, H_2SO_4, NaOH, $Ba(OH)_2$,...). Dacă indicatorul întrebuinţat este acid ori bază nu tocmai slabă, el poate fi întrebuinţat şi la titrarea soluţiilor acizilor ori bazelor slabe.

Pentru ca un indicator să poată fi întrebuinţat, se mai cere ca schimbarea de coloare să se facă dacă se poate instantaneu, în orice caz cu mare repegiune, după ce licoarea ş'a schimbat caracterul (din acid în bazic ori din bazic în acid). Sînt indicatori la cari schimbul de coloare se face mai tîrziu; acest fapt e în acord cu vederile lui Stieglitz şi Hantzsch, cari au arătat că schimbul de coloare se datorează faptului că, odată cu darea îndărăt a disociaţiei indicatorului, are loc o schimbare în structura internă a moleculei şi că tocmai acestui fapt i se datorează schimbarea de coloare. Această împrejurare nu schimbă întru nimic consideraţiile dezvoltate mai înainte în ce priveşte acţiunea indicatorilor, ci alcătueşte o explicare mai plauzibilă a faptului că molecula întreagă are altă coloare decît ionul căruia ea îi dă naştere.

Din cele de mai sus, se vede că este nevoe de concentraţii de ioni de H deosebite pentru a obţine darea îndărăt a disociaţiei indicatorilor acizi. În tabela următoare sînt arătaţi o serie de indicatori, împreună cu colorile ce le au la diferitele concentrări ale ionilor de H arătaţi la fiecare indicator. Datele acestea au fost obţinute de elevii lui Nernst, prin diferite metode.

Indicator	COLOAREA		Concentrarea ionilor de H cari dau coloarea arătată
	În soluţie alcalină	În soluţie acidă	
Tropeolină	Roş	Portocaliu	Roş-portocaliu la $10^{-11,2}$ ioni H
Fenolftaleină	Roş	Incolor	Roş la $10^{-7,8}$ Incolor la $10^{-7,5}$

Lakmus	Albastru	Roş	Coloarea cepei la $10^{-6,97}$
p. nitrofenol	Galbăn	Incolor	Galbăn la $10^{-6,7}$ Incolor la $10^{-6,1}$
Metilorange	Galbăn	Roş	Galbăn la $10^{-5,2}$ Portocaliu la $10^{-4,1}$ Roş la $10^{-3,3}$
Roş de Congo	Roş	Albastru	Roşietic la $10^{-4,4}$ Albăstriu la $10^{-3,4}$
Violet de metil	Violet	Albastru	Violet la $10^{-2,4}$ Albastru la $10^{-2,05}$

De asemenea, roşul de metil al lui Rupp şi Loose îşi schimbă coloarea la concentrarea $10^{-6,6}$. Cu roşul de metil se pot deci titra bazele slabe. Se vede din acest tablou că diferiţii indicatori pot fi utilizaţi la determinarea concentrărilor slabe ale ionilor de H, cum este cazul ionilor de H din sînge, în sucurile intestinale etc.

Pentru a termina capitolul acesta mai amintim şi următoarele: acidul carbonic nu poate fi titrat cu metilorange; cu fenolftaleina se titrează ca acid monobazic, CO_3HH. Acidul fosforic cu metilorange se titrează ca acid monobazic, PO_4H_2H; cu fenolftaleina ca acid bibazic, PO_4HH_2. Pentru a putea titra acidul boric, trebue să-i adăogăm glicerină ori manită în prealabil neutralizate. Carbonaţii alcalini se titrează ca alcalinele, cu metilorange. Tot aşa boraxul.

Solubilitatea corpurilor solide

Ca să ni dăm samă de condiţiile în cari un corp solid se dizolvă într'un lichid, trebue să considerăm că sistemul soluţie saturată - corp solid poate fi asemănat cu sistemul din două faze solid-vapori ori lichid-vapori. În cazul din urmă, am văzut că echilibrul se stabileşte cînd la o temperatură dată vaporii au atins o presiune anumită, căreia îi corespunde o concentrare anumită a vaporilor. Tot aşa echilibrul între corpul solid şi soluţia sa saturată se stabileşte cînd soluţia a atins concentrarea corespunzătoare saturaţiei la acea temperatură. Presiunea osmotică corespunzătoare acestei concentrări o numim tensiune de dizolvire. Solubilitatea corpurilor solide atîrnă de lichidul dizolvant, de temperatură şi variază de la corp la corp.

Diferiţii hidraţi solizi ai unui corp posedă solubilităţi deosebite. În

genere solubilitatea corpurilor solide crește cu temperatura, dar nu totdeauna. Vom da mai tîrziu numeroase exemple în această privință. Ca și la sublimare, distingem la dizolvirea corpului solid două cazuri:

a. corpul solid trimete un singur fel de molecule sub formă de vapori și aceste molecule nu suferă disociare. Așa e cazul la sistemele iod + vapori de iod, ghiață + vapori de ghiață etc. Tot așa vom avea cazul cînd corpul solid trimete în soluție un singur fel de molecule, cari nu suferă disociare. Așa avem iod + soluție saturată de iod în apă, zaharoză + soluția saturată în apă etc.

b. După cum $SHNH_4$ dădea vapori cari se disociau în SH_2 și NH_3, tot așa vom putea avea sisteme ClK + soluție saturată de KCl disociată electrolitic în apă etc.

În cele ce urmează vom considera ambele cazuri.

A. În soluția saturată avem un singur fel de molecule.

Solubilitatea atîrnă de dizolvant. Dacă la acest dizolvant adăogăm substanțe străine în cantitate foarte mică, solubilitatea corpului solid nu-i influențată. Dacă substanță străină e în cantitate mare, mediul dizolvant poate fi schimbat așa de tare, încît și solubilitatea este schimbată. Numeroase date în această privință dă Rothmund[1]. Acolo se găsesc citate cazurile de scoborîre a solubilității acetatului de etil (Euler) și a feniltioureei (Rothmund) sub influența sărurilor adăogate apei. Nernst este înclinat să atribue această influență ionilor sărei[2].

În urma a numeroase cercetări relative la influența neelectroliților asupra solubilității feniltioureei și a acidului boric[3], precum și a cercetării influenței neelectrolitelor asupra tensiunii de vapori a acidului acetic[4], am putut arăta că o scădere a solubilității se observă și la adăugare de neelectrolite la dizolvant, așa încît nu poate fi vorba de o acțiune specială a ionilor, deși influența acestora poate fi mai puternică[5]. Chestiunea e în strînsă legătură cu aplicarea legii lui Dalton la substanțele aflate în soluție. Se observă de multe ori că fenomenul e aditiv. Dacă un corp A e puțin solubil

---

[1] *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*, Leipzig (1908).
[2] *Theoretische Chemie*, pag. 557 (1921).
[3] P. Bogdan, Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, tome II, pag. 95.
[4] P. Bogdan, Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, tome III, pag. 35.
[5] Euler și Svanberg, Zeitschrift für Elektrochemie 23, pag. 192 (1917).

într'un lichid B şi foarte solubil într-alt lichid C, adăogarea de C la B creşte solubilitatea lui A în B; din contra, adăogarea de B la C scoboară solubilitatea lui A în C. Aşa este cazul cînd adăogăm alcool la o soluţie apoasă de zaharoză; aceasta este precipitată.

Analogia dintre evaporare ori sublimare şi dizolvirea corpurilor solide va reieşi şi mai bine din aplicaţiile termodinamicei ce le vom face imediat la aceste fenomene. Am arătat[1] că în echilibre eterogene corpurile lichide şi solide intervin în aplicarea legei maselor cu o concentrare constantă, aşa cum au făcut întîi aplicări ale legei maselor Guldberg şi Waage (1867).

Evaporarea

Avem echilibru chimic între vapori, de concentrarea c şi lichid; acesta din urmă intervine cu o constantă K_1 în legea maselor

$$\frac{c}{K_1} = K = \text{constanta izotermei de reacţie}$$

Putem scrie

$$\log c = \log K_1 + \log K$$

De aici

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (1)$$

unde Q e căldura de reacţie la volum constant, în cazul nostru căldura internă de evaporare. Dar legea gazurilor perfecte

$$pV = nRT$$

conduce acum la

$$p = cRT$$

de unde

$$c = \frac{p}{RT}$$

Atunci

$$\log c = \log \frac{p}{T} - \log R$$

[1] Pag. 234 (*n. a.*), corespunzând pag. 258 în ediţia de faţă (*n. ed.*).

şi (1) trece în

$$\frac{d\log c}{dT} = \frac{d}{dT}\log\frac{p}{T} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (2)$$

Integrarea acestei expresiuni conduce la

$$\log\frac{p}{T} = -\frac{Q}{RT} + \text{constantă} \qquad (3)$$

La două temperaturi T_1 şi T_2, avem

$$\log\frac{p_1}{T_1} = -\frac{Q}{RT_1} + \text{constantă}$$

$$\log\frac{p_2}{T_2} = -\frac{Q}{RT_2} + \text{constantă}$$

a căror diferenţă dă

$$\log\frac{p_2}{T_2} - \log\frac{p_1}{T_1} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (4)$$

Regnault găseşte pentru apă:

$$T_1 = 373 \qquad p_1 = 4,54 \text{ mmHg}$$

$$T_2 = 273 + 11,54 \qquad p_2 = 10,02 \text{ mmHg}$$

Transformînd presiunile în dyne pe cmp, formula (4) permite calculul lui Q = căldura molară internă de evaporare a apei, $Q = 10030$, pe cînd observaţia dă $Q = 10105$.

În acelaşi mod se tratează cazul sublimării. Formula (4) trece uşor în cea a lui Clausius-Clapeyron. Scriem

$$\log\frac{p_2}{p_1} - \log\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q}{R}\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \qquad (5)$$

Cînd considerăm două temperaturi foarte apropiate, putem pune $T_2 - T_1 = dT$ şi ca valoare comună a temperaturilor T; avem apoi $p_2 - p_1 = dp$. Expresiunea (5) trece uşor în

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{Q}{R}\frac{dT}{T^2} \qquad (6)$$

căci T_2 şi T_1, fiind foarte apropiate, cîtul lor îl luăm egal cu 1. Notăm în genere şi presiunea p_1 cu p şi avem

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q}{R}\frac{dT}{T}$$

ceea ce conduce la

$$Q = T\frac{dp}{dT}V \qquad (7)$$

pentru un lichid departe de punctul critic.

Pentru a justifica formula (1), noi am atribuit lichidului, în legea maselor, o valoare constantă K_1 pentru concentrare, aşa cum au făcut Guldberg şi Waage. Pentru a arăta că acest mod de calcul e justificat din punct de vedere termodinamic, Van't Hoff[1] pleacă de la expresiunea

$$dA = Q\frac{dT}{T} \qquad (8)$$

care redă legea a II-a a termodinamicei. Q este căldura totală de evaporare. Evaporînd o moleculă-gr. de lichid la două temperaturi apropiate între cari avem diferenţa de tensiune de vapori dp, avem

$$dA = dp(V - v)$$

ceea ce se conduce uşor la formula

$$Q = T\frac{dp}{dT}(V - v)$$

Scriem

$$dA = Vdp$$

considerînd că v e mic faţă de V. Atunci (8) devine

$$Vdp = Q\frac{dT}{T} \qquad (9)$$

Dar dacă c e concentrarea în mol. gr. pe cmc. şi dacă în volumul V avem o mol. gr., se vede imediat că

[1] *Vorlesungen* I, pag. 28 (1898).

$$cV = 1$$

ceea ce dă

$$\frac{dp}{c} = Q\frac{dT}{T} \tag{10}$$

Ţinînd samă de

$$p = cRT$$

avem

$$dp = RTdc + cRdT$$

şi deci

$$\frac{RTdc + cRdT}{c} = Q\frac{dT}{T} \tag{11}$$

Expresiunea aceasta trece uşor în

$$\frac{dc}{c} + \frac{dT}{T} = Q\frac{dT}{RT^2} \tag{12}$$

de unde

$$\frac{dc}{c} = \left(\frac{Q}{RT^2} - \frac{1}{T}\right)dT = \left(\frac{Q}{RT^2} - \frac{RT}{RT^2}\right)dT$$

sau

$$d\log c = \frac{Q - RT}{RT^2}dT \tag{13}$$

Dar

$$Q - RT = \lambda = \text{căldura internă de evaporare.}$$

Atunci

$$\frac{d\log c}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \tag{14}$$

ceea ce justifică întrebuinţarea formulei (1) şi arată că în acea formulă Q este căldura de evaporare internă. De fapt RT este mic faţă de Q şi putem lua tot aşa de bine în calcule căldura totală, $Q = \lambda + RT$.

Dezvoltările din urmă arată că, într-adevăr, în caz de echilibru eterogen, un lichid sau un solid pot fi reprezentate printr-o constantă în legea maselor la temperatură constantă. Formula de la care am plecat

$$\frac{c}{K_1} = K$$

trece atunci în

$$c = \frac{p}{RT} = \text{constantă} = K_1 K$$

în care numai K variază cu temperatura.

Dizolvirea substanțelor solide

Între corpul solid și soluția saturată avem echilibru. Relația precedentă se aplică și acum, numai că c e acum concentrarea substanței dizolvite în cmc de soluție sau solubilitatea corpului solid. Avem deci

$$c = K_1 K$$

și

$$\log c = \log K_1 + \log K$$

De aici

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (1)$$

Integrarea conduce la

$$\log c_2 - \log c_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (2)$$

Q acum e căldura de dizolvire; la dizolvire, lucrarea mecanică exterioară e nulă, nu ca la evaporare. La acidul succinic avem

$$T_1 = 273 \qquad c_1 = 2,88$$
$$T_2 = 273 + 8,5° \qquad c_2 = 4,22$$

Se calculează $Q = 6900$, pe cînd Berthelot a măsurat $Q = 6700$. Alte date

numerice în Van't Hoff[1].

Formula (1) a izocorei de reacţie la dizolvirea unei substanţe arată că, dacă substanţa se dizolvă cu absorbire de căldură, $Q > 0$ (Q e termodinamic) şi deci

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} > 0$$

Solubilitatea c creşte în acest caz, cînd T creşte. Din contra, pentru substanţele cari dezvoltă căldură cînd se dizolvă, $Q < 0$ şi atunci

$$\frac{d \log c}{dt} = \frac{Q}{RT^2} < 0$$

arată că c scade (solubilitatea scade) cînd T creşte. Aşa e cazul $Ca(OH)_2$, a sărurilor de Ca ale unor acizi organici (propionat de calciu), SO_4Na_2 anhidru etc.

Se vede că în cazul solubilităţii unui corp solid într'un lichid, saturaţia are loc cînd se atinge o concentrare anumită a moleculelor nedisociate, ce le trimite corpul în soluţie. Aceste molecule dizolvite au atunci o anumită presiune osmotică şi o anumită tensiune parţială de vapori; în echilibru, la saturaţie, tensiunea de vapori a corpului solid şi tensiunea parţială de vapori a aceluiaşi corp în soluţie sînt egale. Să adăogăm la soluţia saturată un corp străin. Trei cazuri se pot prezenta:

1. Corpul străin nu influenţază tensiunea de vapori a substanţei din soluţie. Atunci nici solubilitatea corpului solid nu este influenţată de prezenţa corpului străin. Dar asta însamnă că cele două substanţe aflătoare în soluţie se supun legei lui Dalton.
2. Legea lui Dalton nu se aplică. Substanţa adăogată rîdică tensiunea parţială a substanţei dizolvite; presiunea osmotică e crescută, ca şi cum concentrarea ar fi mai mare. În acest caz, nu mai poate fi echilibru între corpul solid şi moleculele lui din soluţie, ci o parte se va precipita pînă ce tensiunea de vapori va egala din nou pe cea a corpului solid. Avem o scădere a solubilităţii.
3. Legea lui Dalton nu se aplică. Corpul adăugat scoboară tensiunea de vapori a substanţei din soluţie; în atingere cu corpul solid, echilibrul se va restabili

[1] *Vorlesungen* I, pag. 29 (1898).

numai după ce se va dizolvi o nouă cantitate de corp solid, suficientă ca să rîdice tensiunea parţială a substanţei din soluţie la valoarea tensiunii de vapori a corpului solid. Avem acum o creştere a solubilităţii.

B. Corpul dizolvit în lichid se disociază

Aici intră cazul dizolvirei combinaţiilor inactive racemice, cari la dizolvire dau formele active dextrogiră şi levogiră; de exemplu, acidul tartric inactiv racemic. Tot aici avem sărurile duble ori hidratate cari în soluţie se disfac în săruri, ori sare şi apă; dar mai ales la acest caz aparţin sărurile, acizii, bazele, cari dizolvite se disociază electrolitic. Tot aici întră cazul picratului de antracen studiat de Behrend[1]. Teoria fenomenului fu dată de Nernst. Echilibrul dintre corpul solid şi soluţia lui saturată se hotărăşte de concentrarea părţii nedisociate din soluţie. În cazul simplu cînd avem un electrolit binar, partea nedisociată stă pe de o parte în echilibru cu corpul solid, iar pe de alta cu ionii rezultaţi din disociare. La fiecare temperatură avem o concentrare determinată c_{nedis} a părţii nedisociate în echilibru cu corpul solid. Legea maselor aplicată echilibrului din soluţie dă $Kc_{nedis} = c_{anion}c_{cation}$. În această relaţie, K este constanta izotermei de reacţiune. Deoarece valoarea c_{nedis} este bine determinată pentru soluţia saturată, se vede că şi productul Kc_{nedis} este caracteristic pentru echilibrul dintre corpul solid şi soluţia saturată. Nernst a numit cantitatea Kc_{nedis} product de solubilitate. Din relaţia de mai sus, se vede că valoarea lui este egală cu productul $c_{anion}c_{cation}$. De aceea se mai dă şi numele de product al ionilor, cantităţii Kc_{nedis}. Cîtă vreme în soluţie nu s'a atins valoarea Kc_{nedis}, soluţia este nesaturată. În soluţie nu putem avea o valoare a produsului ionilor mai mare decît Kc_{nedis}, căci îndată ce s'ar întîmpla acest lucru ar creşte şi c_{nedis} şi echilibrul dintre corpul solid şi soluţie ar fi stricat: o parte din substanţa din soluţie s'ar precipita. Putem ajunge la acest rezultat adăogînd dizolvantului un alt lichid, care, schimbînd mediul, ar determina o recombinare a ionilor; de asemenea adăugarea unui electrolit cu un ion comun ar da îndărăt disociarea, ar creşte c_{nedis} şi ar precipita parte din substanţa din soluţie.

Solubilitatea unei substanţe care dă ioni în soluţie scade, cînd se

[1] Nernst, pag. 558.

adaogă la soluţie un electrolit cu un ion comun. În cazul electrolitelor binare, fenomenul poate fi urmărit cantitativ. Dacă C e concentrarea totală a electrolitului binar AD din soluţie şi c e concentrarea unuia din ioni, $C-c$ este concentrarea părţii nedisociate şi aplicarea legei maselor conduce la

$$c^2 = K(C-c) \quad (1)$$

Valoarea lui c se poate determina, prin metoda practică a conductibilităţii electrice. Atunci cunoaştem şi $K(C-c)$ precum şi pe $C-c$.

Să punem acum în dizolvant un alt electrolit binar AB şi fie c_1 concentrarea unuia din ionii acestui electrolit, determinată de exemplu iar din conductibilitatea electrică. Scuturînd acum corpul solid nu cu dizolvantul curat, ci cu soluţia electrolitului AB, solubilitatea substanţei va scădea la valoarea c_1; fie c_2 concentrarea ionului necomun al lui AD; legea maselor va da şi acum pentru AD

$$c_2(c_1+c_2) = K(C_1-c_2) \quad (2)$$

căci, într-adevăr, ionul comun A are acum concentrarea c_1+c_2. La saturaţie trebue să avem aceeaşi valoare a productului ionilor; atunci

$$c_2(c_2+c_1) = K(C_1-c_1) = K(C-c) \quad (3)$$

ceea ce dă

$$C_1-c_2 = C-c \quad (4)$$

care este cunoscut; determinăm cu ajutorul lui (3) singura necunoscută, c_2. Dar (4) permite atunci şi calcularea lui C_1 = solubilitatea lui AD în prezenţa lui AB.

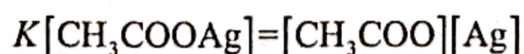
În afară de încercările lui Nernst, numeroase experienţe ale lui Noyes au confirmat teoria aceasta. Aşa solubilitatea BrO_3Ag în apă este 0,00810 mol. gr. litri. Dacă se adaogă la apă prealabil fie $AgNO_3$ (ion comun Ag^+), fie BrO_3K (ion comun BrO_3^-) solubilitatea bromatului de argint scade; fiindcă azotatul de Ag şi BrO_3K în concentrări egale sînt aproape egal disociate, adăogarea uneia ori a alteia din aceste două substanţe va avea acelaşi efect, ceea ce se vede din tabloul alăturat (solubilitatea BrO_3Ag în mol. gr. litru).

mol. gr. substanţă adăugată	la adaos de $AgNO_3$	la adaos de $KBrO_3$	Solubilitate calculată
0	0,0081	0,0081	-
0,0085	0,0051	0,00519	0,00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

Noyes a mai constatat că o adăogire de cantităţi echivalente de KCl, NaCl etc. scoboară tot atît de tare solubilitatea clorurei taloase; asta însamnă că clorurele adăogate erau tot una de tare disociate. În acelaşi fel lucrează asupra clorurii taloase şi clorurile de Mg, Ca, Ba, Mn, Zn şi Cu, ceea ce dovedeşte că şi acestea, în concentrări egale, sînt egal disociate; $CdCl_2$ e mai puţin disociată. Formulele de mai sus permit să urmăm drumul invers şi din scoborîrea solubilităţii să aflăm cantitatea ionilor. Noyes cercetă mai departe influenţa clorurelor de Mg, Ca, Zn şi Mn asupra solubilităţii $PbCl_2$.

Chimia face necontenit întrebuinţare de fenomenul scoborîrei solubilităţii unui electrolit sub influenţa altuia cu un ion comun. Aşa soluţiile saturate de ClO_3K precipită uşor cristali de $KClO_3$, cînd le adăogăm cîteva picături dintr-o soluţie concentrată de KOH. Tot aşa se precipită NaCl dintr-o soluţie saturată, cînd conducem prin soluţie HCl gazos. Precipitatul de SO_4Pb îl spălăm cu apă acidulată cu SO_4H_2. Dacă substanţa adăogată nu are ion comun cu cea din soluţie, solubilitatea trebue să crească. La BrO_3Ag în soluţie saturată să adăogăm KNO_3; se vor forma molecule nedisociate NO_3Ag şi BrO_3K; concentrările ionilor de BrO_3 şi Ag scad şi o nouă cantitate de BrO_3Ag va trece în soluţie. Solubilitatea sării a fost în felul acesta crescută. Creşterile sînt în aceste cazuri mici.

Teoria disociaţiei electrolitice poate fi întrebuinţată cu succes şi la explicarea altor fapte, foarte cunoscute. Vom trece în revistă cîteva din ele. Acetatul de Ag scuturat cu apă prezintă o solubilitate limitată, căreia îi corespunde o valoare bine determinată a productului de solubilitate = productul ionilor



$$K[CH_3COOAg]=[CH_3COO][Ag]$$

Să adăogăm la soluţia saturată acid azotic puternic disociat. Din cauză că acidul acetic este slab disociat, o parte din ionii de H se unesc cu anionul CH_3COO pentru a forma molecule întregi, CH_3COOH. În modul acesta dispar din soluţie foarte mulţi ioni CH_3COO, productul de solubilitate scade şi o cantitate mare de acetat de argint trece în soluţie. Tot aşa productul ionilor la oxalatul de calciu scade, cînd adăogăm un acid tare, căci şi acum ionii de H se unesc cu anionul acidului oxalic pentru a da molecule nedisociate de acid oxalic; în urma acestei schimbări, o mare cantitate de oxalat de calciu trece în soluţie. Acetatul de Ag şi oxalatul de calciu se dizolvă în soluţii cari conţin acizi tari. Acelaşi lucru cu ZnS. Deoarece SH_2 este foarte slab disociat, adăogarea unui acid tare dă aproape total îndărăt disociaţia H_2S, iar productul ionilor $[S][Zn]$ este puternic scoborît. De aceea SZn se dizolvă puternic în acizii tari. Dacă însă acidul adăogat e un acid slab, cum e CH_3COOH, concentrarea ionilor de H a acidului e foarte mică şi mai rămîn în soluţie destui ioni de S cari să dea productului ionilor valoarea de saturaţie; SZn se solvă foarte slab în soluţii de CH_3COOH; de aceea, dacă la o soluţie puternic acidă care conţine dizolvită SZn adăogăm CH_3COONa, apare CH_3COOH în locul acidului tare şi SZn se precipită. Toate aceste fenomene se repetă cînd în chimia analitică este vorba de precipitarea unor substanţe ori de dizolvirea precipitatelor. Aşa:

1. Dacă precipitatul este acid, îl aducem în soluţie cu ajutorul unei baze, ai cărei ioni de OH se unesc cu ionii de H dînd apă, de exemplu acidul benzoic în soluţie de NaOH. Dacă, din contra, precipitatul e o bază, o putem dizolvi cu acizi, $Ca(OH)_2$ în acid azotic, ori HCl.

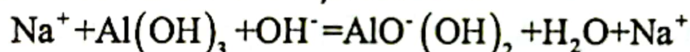
2. Putem adiţiona ionii de H la acizi slabi (acid salicilic în apă cu CH_3COONa se solvă mai uşor); tot aşa ionii de OH îi fixăm la baze slabe. De exemplu, $Ca(OH)_2$ se dizolvă mai tare în soluţii de săruri de NH_4, căci ionii de OH se adiţionează la NH_4 şi dau NH_4OH slab disociat. Tot aşa se dizolvă $Mg(OH)_2$ în soluţii de săruri de amoniu. Tot din cauza aceasta, sărurile de Mg sînt precipitate incomplet de soluţia de NH_3, sau în prezenţa sărurilor de amoniu nu-s precipitate deloc. Fenomenul, în aceste cazuri, poate fi explicat şi altfel. În soluţia de NH_4Cl, trebue să avem prin hidroliză HCl complet disociat; ionii de H fixază pe cei de OH din $Ca(OH)_2$ ori $Mg(OH)_2$. Într-adevăr, disociaţia

apei e cu mult mai mică decît la 1 n NH_4OH. Probabil că în soluţiile concentrate de săruri de amoniu, au loc amîndouă reacţiile: alipire de OH atît la H ionizat prin hidroliză, cît şi la NH_4.

3. Sarea unui acid slab se dizolvă în acizii puternici: CO_3Ca în HCl, acetat de Ag în HNO_3 etc. Sărurile bazelor slabe se dizolvă în baze puternice. Dar fenomenele se găsesc complicate prin formare de complexe.

Anomalii datorate complexelor

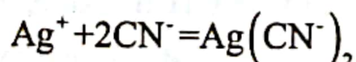
Sînt cazuri cînd solubilitatea unei sări e mărită la adăogarea unei alte substanțe cu ion comun. Aşa NO_3K şi $(NO_3)_2Pb$ îşi măresc reciproc solubilităţile. Sublimatul coroziv se solvă în cantitate mai mare în apă cu HCl. În aceste cazuri, scăderea productului ionilor se face prin faptul că unii din ei trec în complexe. Aşa $Al(OH)_3$ se solvă mai puternic în apă cu NaOH, decît în apă curată. S'a putut arăta că scoborîrea punctului de congelare al soluţiilor de NaOH nu-i influenţată de cantitatea de $Al(OH)_3$ trecută în soluție. Asta însamnă că la dizolvire are loc o reacţie chimică



$$Na^{+}+Al(OH)_3+OH^{-}=AlO^{-}(OH)_2+H_2O+Na^{+}$$

aşa că numărul de molecule din soluţie nu se schimbă. Aluminatul de Na are atunci formula $NaAlO(OH)_2$ ori $NaAlO_2$, fără să se poată hotărî care din amîndouă convine mai bine.

În lumina acestor explicări, multe fapte se înţeleg mai bine. Bromul este mai solubil în apă cu BrK şi I_2 în apă cu KI, căci se formează ionii Br_3 şi I_3. Amoniacul formează cu ionii de Ag complexul $(NH_3)_2Ag^{+}$; ionii de cian cu Ag formează alt complex,



$$Ag^{+}+2CN^{-}=Ag(CN^{-})_2$$

Şi aceste complexe sînt mai tare sau mai slab disociate. Ionul I_3 e puternic disociat şi de aceea lucrează ca o soluţie de iod. Ionul $Ag^{+}(NH_3)_2$ este puţin disociat; el dă puţini ioni de Ag şi de aceea o soluţie amoniacală de NO_3Ag nu-i precipitată de o clorură. Într-adevăr, în soluţia saturată de ClAg avem concentrările

$$\left[Cl^{-}\right]=\left[Ag^{+}\right]=10^{-5}$$

ceea ce face că produsul de solubilitate al ClAg este

$$\left[Cl^-\right]\left[Ag^+\right]=10^{-10}$$

Dacă prin adăogire de ioni de Cl la soluții amoniacale de $AgNO_3$ nu avem precipitare de ClAg, asta însamnă că

$$\left[Cl^-\right]\left[Ag^+\right]<10^{-10}$$

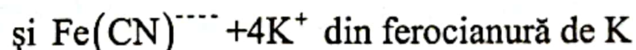
Din contra, productul ionilor la AgI este de circa 10^{-16}; prin adăogire de ioni de iod la soluții amoniacale de $AgNO_3$, avem precipitare de AgI, căci putem avea

$$\left[I^-\right]\left[Ag^+\right]>10^{-16}$$

Disociarea $Ag(CN)_2$ este și mai mică, căci cu ioni de iod nu avem precipitare; din contra, avem precipitare de SAg_2 cu H_2S. Ionii de (CN) din complexul $Fe(CN)_6$ al ferocianurei de K își pierd și puterea lor de otrăvire. Cu ocazia aceasta putem defini sărurile duble, ca alaunii, sărurile duble ale seriei magneziene etc. Dizolvite în apă, aceste săruri se disfac în componente, cari la rîndul lor se disociază în ioni. Din piatra acră vom obține astfel ioni SO_4^{--}, Al^{+++} și K^+. Din contra, din $PtCl_6K_2$ și $Fe(CN)_6K_4$ avem ca rezultat al dizolvirii în apă formarea ionilor



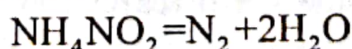
$$PtCl_6^{--}+K^++K^+ \text{ din } PtCl_6K_2$$



$$\text{și } Fe(CN)^{----}+4K^+ \text{ din ferocianură de K}$$

Substanțele acestea apar astfel ca săruri ale acizilor cloroplatinic și ferocianhidric. Ar fi o problemă interesantă de studiat influența altor medii, precum și structura acestor substanțe, cînd se găsesc sub formă de cristale.

În sfîrșit, mai putem adăoga și următoarea observație: există uneori reacții caracteristice și pentru moleculele nedisociate. Angeli și Boeris arată că discompunerea unei soluții de azotit de amoniu în N_2 și apă, la încălzire, se datorează moleculelor nedisociate.



$$NH_4NO_2=N_2+2H_2O$$

În soluții diluate, unde disocierea e totală, reacția nu merge. Dacă adăogăm

$ClNH_4$ ori altă sare de amoniu, care dă înapoi disociarea azotitului de amoniu[1], se obţine o cantitate mai mare de N_2.

Dezvoltările date mai sus ni pun în posibilitatea de a dezlega şi probleme mai complicate. Considerăm întîi cazul cînd hidroliza unei sări este împinsă aşa de departe, încît rezultă o componentă insolubilă. Aceasta din urmă se separă şi licoarea se tulbură. Aşa este cazul sărurilor ferice, care separă $Fe(OH)_3$, ori al silicaţilor, cari separă acid silicic. Adăogînd acid la soluţiile sărurilor ferice, hidroliza nu mai are loc; tot aşa, printr-o bază se împiedică hidroliza silicaţilor. Adăogînd CH_3COONa la o soluţie acidă de $FeCl_3$, concentrarea ionilor de H este aşa de scăzută, încît hidroliza poate separa din nou $Fe(OH)_3$. De asemenea, îndepărtînd ionii de OH din stecla solubilă (soluţie de silicat de Na în apă) prin adăogare de NH_4Cl, se separă acid silicic.

Tot aşa se poate trata echilibrul dintre mai multe săruri solide şi soluţia lor saturată. Luăm SCNAg şi ClAg solide şi le scuturăm cu apă. Scuturînd SCNAg cu apă, sărei dizolvite i se poate aplica legea maselor

$$K[SCNAg]=[SCN^-][Ag^+] \quad (1)$$

Deoarece solubilitatea este foarte mică, în soluţia aceasta extrem de diluată şi în mol. gr. avem

$$[SCN^-]=[Ag^+]=L=\text{solubilitatea SCNAg}$$

Atunci (1) trece în

$$K[SCNAg]=L^2 \quad (2)$$

Tot aşa scuturînd ClAg cu apă şi notînd cu L_1 solubilitatea clorurei de Ag, vom avea în mol. gr.

$$K_1[ClAg]=[Cl^-][Ag^+]=L_1^2 \quad (3)$$

Se înţălege că $L=[Ag^+]$ la SCNAg este deosebit de $L_1=[Ag^+]$ la ClAg. Să scuturăm cu apă acum ambele substanţe; ambele trec în soluţie, dar deoarece au un ion comun, solubilităţile vor fi scăzute; în echilibru însă se păstrează

[1] Nernst, pag. 620.

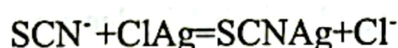
productele ionilor; în soluţie avem acum ioni de clor de concentrare c_{Cl}, ioni de SCN de concentrare c_{SCN} şi ioni de Ag de concentrare c_{Ag}. Avem valoarea productelor ionilor

$$\begin{aligned} c_{SCN}c_{Ag} &= \left[SCN^-\right]\left[Ag^+\right] = L^2 \\ c_{Cl}c_{Ag} &= \left[Cl^-\right]\left[Ag^+\right] = L_1^2 \end{aligned} \qquad (4)$$

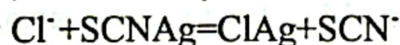
De aici avem

$$\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} = \frac{L^2}{L_1^2} \qquad (5)$$

Concentrările ionilor SCN şi Cl se găsesc în soluţie în raport constant, care se poate calcula din cunoaşterea solubilităţilor, prin raportul acestora la pătrat, cum arată (5). Dacă la soluţie adăogăm ioni de SCN sub formă de SCNK, ori $SCNNH_4$ etc., pentru ca raportul să rămînă constant, aceste substanţe lucrează asupra ClAg solide şi dau ioni de Cl conform reacţiei


$SCN^- + ClAg = SCNAg + Cl^-$

Reacţia are loc pînă cînd se restabileşte raportul constant din (5). Invers, dacă adăogăm în soluţie cloruri, are loc reacţia


$Cl^- + SCNAg = ClAg + SCN^-$

În felul acesta putem conduce reacţia ori într'o direcţie, ori în alta. Legea găsită se aplică la cazul dizolvirei CO_3Ba şi SO_4Ba în apă; apoi la cazul ClAg şi IAg, Ag_2O şi ClAg[1]. Interesante studii în această privinţă a făcut dl. Radu Cernătescu[2] la SAg_2, SCd şi ZnS.

Electrolitele puternic disociate

Legea lui Ostwald nu se aplică electrolitelor puternic disociate. Expresiunea

---

[1] Nernst, pag. 616 (1921).

[2] Bulletin de la Section Scientifique de l'Academie Roumaine, VIII-ième année no. 3-4, pag. 43 (1923).

$$\frac{\alpha^2\eta}{1-\alpha}$$

în loc să fie constantă şi independentă de η, creşte cu concentrarea η. În legătură cu acest fapt, avem încă de înregistrat următoarele:

1. Influenţarea solubilităţii unui electrolit binar prin altul cu un ion comun este mai mică decît cea calculată; sau invers, determinînd gradul de disociare al unui electrolit, din scoborîrea solubilităţii unui electrolit binar cu ion comun, se obţin pentru α numere ceva mai mici decît cele calculate din scoborîrea punctului de congelare sau prin metoda λ/λ_∞.

2. Săruri analog constituite, de exemplu binare, arată în concentraţii egale aproape acelaşi grad de disociare, fapt neexplicabil, deoarece ne aşteptăm ca echilibrul să varieze cu natura substanţei. Din această cauză, în repetate rînduri s'a exprimat părerea că de fapt electrolitele puternice sînt total disociate şi că o dare îndărăt a disocierei aşa cum se determină prin presiunea osmotică, ori prin metoda conductibilităţii electrice, este numai aparentă. De altfel, datele obţinute pe cele două căi prezintă oarecari diferenţe. Milner a calculat că, dacă admitem electrolitul complet disociat, presiunea osmotică a lui nu creşte proporţional cu concentrarea, ci mai încet. P. Hertz a arătat că şi conductibilitatea ar creşte mai încet, cu concentrarea, în acest caz. Plecînd de la aceste date, Bjerrum admite că gradul de disociare al electrolitelor puternice nu s'ar mai putea calcula prin metodele date de Arrhenius.

3. O serie de lucrări[1] făcute cu neelectrolite arată că, dacă dizolvim două neelectrolite[2] A şi B într'un dizolvant, în genere ele nu se supun legei lui Dalton. În special cînd A şi B nu se dizolvă unul în altul, presiunea osmotică totală a lor e mai mare decît suma presiunilor osmotice parţiale. Ele se influenţează deci reciproc, în sensul că-şi cresc concentrările. Acest fenomen se poate repeta la electrolitele puternic disociate, unde avem de-a face cu 3 feluri de molecule, cei doi ioni şi molecule nedisociate. Ar rezulta atunci că

---

[1] Vezi pag. 242 (*n. a.*), corespunzând paginilor 265-266 în ediţia nouă (*n. ed.*).

[2] P. Bogdan, Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, tom III, pag. 35; Radu Cernătescu, *Teză*, Annales Scinetifiques de l'Université de Jassy, tom X, pag. 250 (1920).

presiunea osmotică a soluţiilor de electrolit n'ar fi o măsură[1] a numărului real de molecule, ci ar da o concentrare mai mare. În calcul, acest plus de concentrare se atribue ionilor, calculîndu-se astfel o concentrare mai mare a lor.

4. În ultimul timp J. Chandra Ghosh a reluat chestiunea, dîndu-i o formulare matematică. Nu putem spune însă că chestiunea este definitiv rezolvită[2].

---

[1] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 581.
[2] Nernst, pag. 613.

VIII

INFLUENȚA MASELOR. STUDII DE DINAMICĂ CHIMICĂ

În introducerea la studiul chimiei fizicale[1], am arătat ideile lui Bergmann relativ la afinitatea chimică, adică "puterea, de natură necunoscută, care hotărăşte o reacţie chimică". Am descris apoi în detaliu concepţia lui Berthollet, după care reacţia chimică este influenţată de cantitatea de substanţe cari iau parte la reacţia chimică, aşa încît o reacţie poate fi condusă prin acţiunea aceasta a maselor fie într'o direcţie, fie în alta. Berthollet, pentru prima dată, vorbeşte de echilibre chimice şi arată că se pot întîmpla reacţii chimice complete, în sensul vederilor lui Bergmann, numai cînd una din componente se disface din reacţiune, fie sub formă de gaz ori de corp solid şi că în acest caz de multe ori reacţiunea poate să se facă contrar direcţiei afinităţii celei mai mari. În sfîrşit, arătam[2] la ce concepţie nouă ne sileşte legea de distribuire a repegiunilor la gazuri (Maxwell), anume: reacţiile nu-s niciodată complete, ci rămîne totdeauna un rest de substanţă în echilibru chimic cu celelalte. Stările obicinuite ale corpurilor gazoase sînt acelea de echilibru şi anume de echilibru dinamic.

În 1850, Wilhelmy studiază condiţiile în cari se face invertirea zahărului, studii continuate de un mare număr de cercetători: Löwenthal şi Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884) etc. Invertirea zahărului este o reacţie chimică care se face numai într'o direcţie: o moleculă de zaharoză, în soluţie apoasă diluată, se transformă într'un amestec de dextroză şi levuloză, fără ca acestea din urmă să se combine la rîndul lor pentru a da zaharoza. Cantitatea de apă care ia parte la reacţie conform formulei

---

[1] *Teoria cinetică*, pag. 20 (1921).

[2] La pag. 134 şi următoarele (*n. a.*); în ediţia prezentă, pag. 157 şi următoarele (*n. ed.*).

VIII

INFLUENȚA MASELOR. STUDII DE DINAMICĂ CHIMICĂ

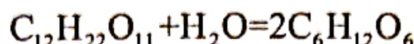
În introducerea la studiul chimiei fizicale[1], am arătat ideile lui Bergmann relativ la afinitatea chimică, adică "puterea, de natură necunoscută, care hotărăşte o reacţie chimică". Am descris apoi în detaliu concepţia lui Berthollet, după care reacţia chimică este influenţată de cantitatea de substanţe cari iau parte la reacţia chimică, aşa încît o reacţie poate fi condusă prin acţiunea aceasta a maselor fie într'o direcţie, fie în alta. Berthollet, pentru prima dată, vorbeşte de echilibre chimice şi arată că se pot întîmpla reacţii chimice complete, în sensul vederilor lui Bergmann, numai cînd una din componente se disface din reacţiune, fie sub formă de gaz ori de corp solid şi că în acest caz de multe ori reacţiunea poate să se facă contrar direcţiei afinităţii celei mai mari. În sfîrşit, arătam[2] la ce concepţie nouă ne sileşte legea de distribuire a repegiunilor la gazuri (Maxwell), anume: reacţiile nu-s niciodată complete, ci rămîne totdeauna un rest de substanţă în echilibru chimic cu celelalte. Stările obicinuite ale corpurilor gazoase sînt acelea de echilibru şi anume de echilibru dinamic.

În 1850, Wilhelmy studiază condiţiile în cari se face invertirea zahărului, studii continuate de un mare număr de cercetători: Löwenthal şi Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884) etc. Invertirea zahărului este o reacţie chimică care se face numai într'o direcţie: o moleculă de zaharoză, în soluţie apoasă diluată, se transformă într'un amestec de dextroză şi levuloză, fără ca acestea din urmă să se combine la rîndul lor pentru a da zaharoza. Cantitatea de apă care ia parte la reacţie conform formulei

---

[1] *Teoria cinetică*, pag. 20 (1921).

[2] La pag. 134 şi următoarele (*n. a.*); în ediţia prezentă, pag. 157 şi următoarele (*n. ed.*).



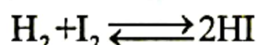
$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O=2C_6H_{12}O_6$$

este aşa de mică, încît se poate admite că concentrarea apei n'a suferit nici o schimbare şi că s'a transformat aşa numai o moleculă de zaharoză. Asemenea reacţii se numesc monomoleculare. Dacă numim cu *a* concentrarea iniţială a zaharozei şi dacă *x* însamnă cantitatea transformată în timpul *t*, Wilhelmy a arătat că inversiunea se face conform formulei

$$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}=k=\text{constantă}$$

Reacţia poate fi urmărită cu ajutorul polarimetrului[1].

În 1865, Harcourt şi Esson arată că permanganatul de potasiu într'un mare exces de acid oxalic e redus tot după formula logaritmică de mai sus. În 1867, Hautefeuille studiază formarea de HI din H_2 şi I_2, conform reacţiei



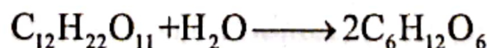
$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$$

reacţie care nu e totală, ci ajunge la un echilibru chimic. În stare lichidă, Berthelot şi Péan de St. Gilles urmăresc esterificarea acidului acetic cu alcool etilic (1862, 1863) şi constată nişte relaţiuni foarte complicate.

Dezvoltînd ideile lui Berthollet, doi chimişti norvegieni, Guldberg şi Waage, reuşesc în 1867 să fixeze într'o lege simplă acţiunea maselor şi să considere dintr'un punct de vedere unitar fenomenele citate mai sus, în aparenţă fără legătură între dînsele[2]. Studiile reacţiunilor cari se fac numai într'o direcţie, cum e cazul invertirii zahărului, se zic studii de dinamică chimică. Cînd studiem substanţele în echilibru chimic, avem de-a face cu probleme de statică chimică. Vom urmări acum problemele de dinamică chimică.

Reacţii monomoleculare

Se transformă o singură moleculă. Exemple tipice avem în invertirea zahărului şi saponificarea acetatului de metil ori etil. Ambele reacţii se urmăresc uşor în soluţii apoase diluate, în prezenţa acizilor. Reacţiile chimice sînt



$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

---

[1] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 627 (1921).

[2] Ideile lor se găsesc cuprinse în publicaţia *Etudes sur les affinités chimiques*, apărută în 1876, în Christiania.



$$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

Cantitatea de apă care intră în joc este aşa de mică, încît se poate admite că concentrarea apei rămîne constantă în tot timpul reacţiei.

Cantitatea de substanţă care se transformă pe secundă se numeşte repegiune de reacţie. Acţiunea maselor o exprimă Guldberg şi Waage, admiţînd că această repegiune de reacţie la un moment dat este proporţională cu cantitatea de substanţă prezentă în acel moment. Dacă a mol. gr. e cantitatea de substanţă la începutul reacţiunii şi dacă după t secunde s'au transformat x mol. gr., se mai găsesc la timpul t prezente $a - x$ mol. gr. Legea fundamentală a maselor se exprimă scriind

$$\text{repegiunea de reacţie} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad (1)$$

unde k e o constantă, numită coeficientul repegiunii de reacţie. Expresiunea (1) alcătueşte equaţia diferenţială a fenomenului şi integrarea ei conduce la

$$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x} = k \qquad (2)$$

Wilhelmy a arătat (1850) că invertirea zahărului se face după formula (2).

Ostwald, printr-o serie de studii, a arătat în 1883 că şi saponificarea acetaţilor de metil ori etil urmează aceleiaşi legi. Dacă notăm cu θ timpul cînd $x = a/2$, avem

$$k = \frac{1}{\theta}\log 2$$

adică θ e independent de concentrarea iniţială a. Exemple de reacţii monomoleculare mai avem



$$S + H_2 \longrightarrow SH_2$$

punînd în contact S lichid cu o cantitate de hidrogen. În acest caz, concentrarea S este constantă (Bodenstein). Tot aşa, avem discompunerea acidului dibromsuccinic, în acid brommaleic şi HBr; apoi acidul CClHCOOH în acid glicolic şi HCl etc.

Reacţii bimoleculare

O reacţiune tipică de felul acesta avem în saponificarea acetatului de metil sau etil în soluţie apoasă de NaOH



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Dacă cantităţile iniţiale de acetat a şi de NaOH, b, nu sînt echivalente, aplicarea legii maselor conduce la equaţia diferenţială

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \qquad (3)$$

k e coeficientul repegiunii de reacţie şi reprezintă repegiunea de reacţie pentru $a-x=b-x=1$. Pentru integrare trecem (3) în

$$\frac{1}{a-b}\left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x}\right) = kdt \qquad (4)$$

şi observînd că pentru $t = 0$ avem $x = 0$, obţinem

$$k = \frac{1}{(a-b)t}\log\frac{(a-x)b}{(b-x)a} \qquad (5)$$

Dacă însă concentrările iniţiale erau egale, $a = b$, aveam de integrat

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \qquad (6)$$

ceea ce dă

$$k = \frac{1}{t}\frac{x}{(a-x)a} \qquad (7)$$

Cazurile acestea au fost cercetate de Warder, Van't Hoff, Reicher, Ostwald, Arrhenius, Spohr etc. În (5) dacă facem $x = a/2$, obţinem

$$k = \frac{1}{(a-b)\theta}\log\frac{b}{2b-a}$$

adică θ variază cu concentrarea iniţială a. Tot aşa, făcînd $x = a/2$ în (7), avem

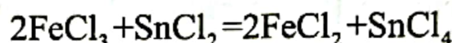
$$k = \frac{1}{\theta}\frac{1}{a}$$

adică θ e invers proporțional cu a.

Se vede că timpul θ, trebuitor ca să se transforme o jumătate din cantitatea a de la început, este independent de a, în cazul reacției monomoleculare și atîrnă de a în cazul reacției bimoleculare. Van't Hoff a arătat că, determinînd așa θ, avem la îndămînă mijlocul de a hotărî dacă o reacție este mono ori bimoleculară.

Reacții trimoleculare

Noyes a cercetat cazul



$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Pentru cazul concentrărilor inițiale egale, avem

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

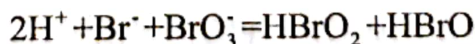
care integrată conduce la

$$k = \frac{1}{t}\frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

pentru cazul cînd $x = 0$ la $t = 0$. Tot așa, reducerea $KClO_3$ cu $FeCl_2$ în soluție acidă e tot trimoleculară, sau reducerea sărurilor de Ag cu formiat de Na[1].

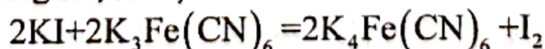
După Van't Hoff, existența reacțiilor monomoleculare în sistem de gazuri este o dovadă că nu toate moleculele au aceeași forță vie, ceea ce e în acord cu vederile lui Maxwell. Dacă toate moleculele ar avea aceeași forță vie, ar trebui să se discompună toate deodată.

După Iudson și Walker, reacția dintre HBr și BrO_3H ar fi quadrimoleculară



$$2H^+ + Br^- + BrO_3^- = HBrO_2 + HBrO$$

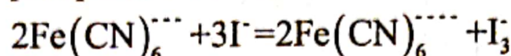
După Donnan și Rossignol, reacția



$$2KI + 2K_3Fe(CN)_6 = 2K_4Fe(CN)_6 + I_2$$

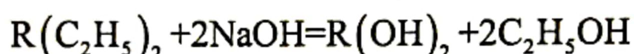
[1] Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 639 (1921).

în soluţii neutre, ar fi quinquimoleculară, redată de[1]



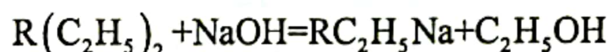
$$2Fe(CN)_6^{---}+3I^-=2Fe(CN)_6^{----}+I_3^-$$

În genere, reacţiile de ordin mai înalt sînt rare, lucru explicabil din punct de vedere cinetic, căci probabilitatea de ciocnire a mai multor molecule în acelaşi timp este cu atît mai mică, cu cît numărul de molecule este mai mare. Din această cauză, multe reacţii cari ar trebui să fie polimoleculare se fac uneori gradat, prin reacţii intermediare. Knoblauch citează cazul esterilor acizilor bibazici. Ne-am aştepta să avem saponificarea cu NaOH după reacţia

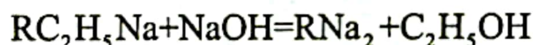


$$R(C_2H_5)_2+2NaOH=R(OH)_2+2C_2H_5OH$$

adică o reacţie trimoleculară; R este radicalul acidului bibazic. Se constată însă că saponificarea se face treptat, prin două reacţii bimoleculare



$$R(C_2H_5)_2+NaOH=RC_2H_5Na+C_2H_5OH$$

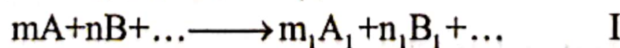


$$RC_2H_5Na+NaOH=RNa_2+C_2H_5OH$$

Urmărind deci mersul reacţiilor din punct de vedere dinamic, putem să ni dăm samă de mecanismul reacţiunii. Studiul stării de echilibru nu poate să ni dea indicaţii asupra mecanismului unei reacţii, deoarece starea de echilibru este aceeaşi, ori pe ce drum am ajunge la dînsa şi formulele stării de echilibru sînt independente de drumul pe care am atins acest echilibru[2].

Echilibre chimice

Problemele de dinamică chimică cercetate mai sus ni pun în măsură de a înţălege dezvoltările celor doi norvegieni, Guldberg şi Waage, în cazul echilibrelor chimice. Se ajunge la un echilibru chimic cînd substanţele A_1, B_1,... rezultate din transformarea lui A, B,... lucrează la rîndul lor unele asupra altora şi trec în A_1, B_1,... ; reacţiei

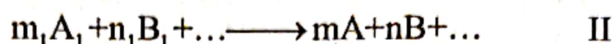


$$mA+nB+\ldots\longrightarrow m_1A_1+n_1B_1+\ldots \qquad \text{I}$$

[1] Nernst, pag. 640.

[2] H. Wigneron, *Précis de chimie physique*, pag. 325 (1924); de asemenea, Nernst, pag. 643.

îi corespunde reacţia inversă



$$m_1A_1 + n_1B_1 + \ldots \longrightarrow mA + nB + \ldots \qquad \text{II}$$

În *Teoria cinetică* am arătat în detaliu că dacă reacţia I se face cu repegiunea de reacţie

$$v_1 = k_1 a^m b^n$$

cea de-a doua are loc cu repegiunea de reacţie

$$v_2 = k_2 a_1^{m1} b_1^{n1}$$

şi că echilibrul are loc cînd $v_1 = v_2$. Atunci din

$$k_1 a^m b^n = k_2 a_1^{m1} b_1^{n1}$$

scoatem

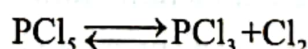
$$\frac{a_1^{m1} b_1^{n1}}{a^m b^n} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Dar aceasta este izoterma de reacţie pe care am demonstrat-o şi pe cale termodinamică. Echilibrul chimic este deci un echilibru dinamic şi el poate fi atins fie că plecăm de la corpurile A şi B, fie că plecăm de la A_1 şi B_1.

Ca exemple, avem echilibrul între gazuri, H_2, I_2 şi HI, cercetat de Hautefeuille, Lemoine şi acum în urmă de Bodenstein. Tot aici intră cazurile de disociaţie, cari conduc la echilibre chimice



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \text{ (Nathanson, Richardson)}$$



$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

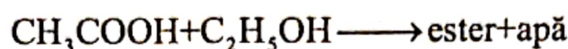
etc. pe care le-am considerat mai înainte[1].

Corpuri lichide

Vederile teoretice ale lui Guldberg şi Waage îmbrăţoşază şi starea lichidă. Legile cari reprezintă repegiunea de reacţie şi echilibrele chimice arătate mai sus se găsesc confirmate în cazul invertirii zahărului, a

[1] Pag. 229 (*n. a.*), corespunzând pag. 253 în ediţia noastră (*n. ed.*).

saponificării esterilor etc. Dacă se amestică o mol. gr. de alcool cu una de acid acetic, se poate urmări prin titrare mersul reacţiei cu timpul. La un moment dat avem în prezenţă două reacţii:

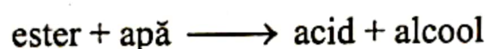


$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow ester + apă$$

cu repegiunea de reacţie

$$v_1 = k(1-x)^2$$

şi reacţia inversă



$$ester + apă \longrightarrow acid + alcool$$

cu repegiunea de reacţie

$$v_2 = k'x^2$$

x fiind fracţia de mol. gr. transformată în timpul t. Atunci, la acest timp, esterificarea se face cu repegiunea

$$v = v_1 - v_2 = k(1-x)^2 - k'x^2 = \frac{dx}{dt}$$

Notînd $\frac{k}{k'} = 4$, cum se vede din cazul particular al echilibrului, integrarea expresiunei de mai sus conduce la

$$\frac{3}{4}(k-k') = \frac{1}{t}\log\frac{2-x}{2-3x}$$

relaţie care ni permite să calculăm cantitatea de acid ori alcool esterificate în timpul t. Dăm aici cîteva date din lucrările lui Berthelot şi Péan de St. Gilles cu valorile lui x observate de dînşii, precum şi acelea calculate cu ajutorul formulei de mai sus.

t zile	x obs.	x calc.
0	0,000	0,000
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098

41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499
∞	0,677	0,667

Cum se vede, consideraţiile acestea ale lui Guldberg şi Waage ajung să explice problemele de dinamică chimică. Vom studia acum cîteva probleme în legătură cu dezvoltările de mai sus, relative la dinamica chimică.

Tautomerie

Un interesant caz de echilibru la substanţele lichide este acel al substanţelor tautomere. Aparent avem în faţa noastră o singură substanţă, care poate însă reacţiona chimiceşte în sensul a două formule structurale. Aşa avem un singur acid cianhidric, din care putem obţine însă două serii de compuşi, cunoscuţi sub numele de

nitril $N \equiv C\text{-}CH_3$

izonitril $C \equiv N\text{-}CH_3$ sau $C{=}N\text{-}CH_3$

Ar trebui să existe deci şi două feluri de molecule de acid cianhidric

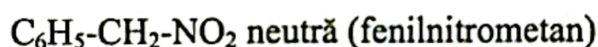
$$N \equiv CH \text{ şi } C \equiv NH \text{ sau } C{=}NH .$$

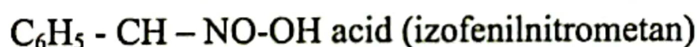
După ideile actuale, în acidul cianhidric lichid am avea un amestic de molecule NCH şi CNH, în echilibru. La temperatura ordinară, aceste două feluri de substanţe se transformă una în alta cu repegiune aşa de mare, încît o separare a lor ar fi imposibilă. Să admitem că ar exista un dizolvant numai pentru moleculele NCH. Punînd acidul cianhidric în contact cu acest dizolvant, o parte din moleculele NCH s'ar separa din amestic prin dizolvire. Echilibrul între NCH şi CNH rămase ar fi stricat şi molecule CNH ar trece în NCH, cari s'ar dizolvi din nou şi aşa toată substanţa s'ar dizolvi, ca şi cum ar fi alcătuită numai din molecule NCH. Acelaşi lucru s'ar întîmpla dacă am avea un dizolvant numai pentru CNH; moleculele NCH ar trece acum în CNH. Considerentele de mai sus se pot repeta, dacă am admite că atacăm

amestecul de NCH şi CNH cu un reactiv, care ar lucra chimiceşte numai asupra unei categorii de molecule; toată substanţa ar reacţiona în sensul unei singure formule. Deoarece temperatura scoboară repegiunea de reacţie, se vede că în scoborîrea de temperatură am avea un mijloc de a uşura separarea celor două forme tautomere.

În unele cazuri s'a reuşit a se prepara ambele forme tautomere, separat şi a le urmări transformarea uneia în alta. Claisen a urmărit aceasta la tribenzoilmetan; Wislicenus la formele enol şi keto ale esterilor acidului formilfenilacetic. Cele două forme, enol şi keto, se deosebesc nu numai prin punctele de topire, ci şi prin proprietăţile chimice: forma enol are proprietăţi acide, cea keto este neutră. Forma enol se colorează cu $FeCl_3$. Transformarea unei forme în cealaltă a putut fi aşa uşor urmărită şi Wislicenus a stabilit că repegiunea de transformare atîrnă de mediul dizolvant: are valoarea cea mai mare în alcool metilic, apoi scade la alcool etilic spre a deveni şi mai mică în eter, apoi cloroform şi benzol.

Hantsch a studiat fenomenul la cele două forme tautomere


C_6H_5-CH_2-NO_2 neutră (fenilnitrometan)


C_6H_5 - CH – NO-OH acid (izofenilnitrometan)

cu ajutorul conductibilităţii electrice. În urma acestor studii şi a altora, tautomeria apare ca un echilibru de substanţe izomere, cari se transformă unele în altele cu repegiuni foarte mari[1].

Variaţia repegiunii de reacţie cu temperatura

În capitolul precedent am văzut că constanta K a izotermei de reacţiune se găseşte în strînsă relaţiune cu coeficienţii k_1 şi k_2, ai celor două repegiuni ale reacţiunilor egale şi contrare cari hotărăsc echilibrul chimic şi anume

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Atunci

$$\frac{d\log K}{dT} = \frac{d\log k_1}{dT} - \frac{d\log k_2}{dT}$$

[1] Nernst, pag. 651 (1921).

Am văzut însă că

$$\frac{d\log K}{dT}=\frac{Q}{RT^2}$$

În cazul cînd Q variază puţin cu temperatura, putem pune $Q = C' - C$ unde C' şi C sînt două constante aşa că

$$\frac{Q}{RT^2}=\frac{C'-C}{RT^2}=\frac{d\log k_1}{dT}-\frac{d\log k_2}{dT}$$

Relaţiunea aceasta trece uşor în

$$\frac{d\log k_1}{dT}-\frac{C'}{T^2}=\frac{d\log k_2}{dT}-\frac{C}{T^2}=f(T)$$

De aici în genere

$$\frac{d\log k_2}{dT}=f(T)+\frac{C}{T^2}$$

de unde, prin integrare, avem

$$\log k_2=-\frac{C}{T}+\int f(T)dt+D$$

D fiind constanta de integrare. Notînd

$$\int f(T)dt+D=L=\text{funcţie de } T$$

obţinem

$$\log k_2=L-\frac{C}{T}$$

Van't Hoff a examinat cîteva cazuri în cari $L = 0$, pe cînd Arrhenius găseşte pentru unele reacţii L = constantă. Vezi în Vigneron formulele lui Warden şi Harcourt şi, de asemenea, lucrarea lui Ernst Cohen[1].

În genere repegiunea de reacţie creşte cam de 2-4 ori pentru 10° creştere de temperatură. La 509°, Bodenstein a observat că încălzind 50 de minute un amestic de două volume H_2 şi unul de O_2, se transformă în apă 0,15 din volumul amesticului. Admiţînd că pentru fiecare 10° creştere de temperatură repegiunea devine de două ori mai mare, se vede că la 509 - 10 =

[1] *Vorträge fur Aerzte*, pag. 37 (1901).

499° va trebui să încălzim 2x50 minute, pentru ca să se formeze aceeaşi cantitate de apă; la 489°, vor trebui 2^2x50 minute şi la 9° vor trebui

$$2^{\frac{509-9}{10}} \cdot 50 = 2^{50} \cdot 50 \text{ minute}$$

pentru ca dintr'un amestic explozibil de $2H_2$ şi O_2 să se transforme în apă fracţia 0,15 din volum. Acest timp se cifrează la $1{,}06 \cdot 10^{11}$ ani. Transformarea în apă a unui amestic de două volume H_2 şi unul de O_2 se face deci la temperatura ordinară extraordinar de încet.

Fenomene de cataliză

Ca să poată urmări invertirea zahărului, Wilhelmy îi adăoga acizi; numai în cazul acesta avea repegiuni de reacţie apreciabile. Cantitatea de acid adăogată rămîne neschimbată în tot timpul reacţiei; repegiunea de reacţie este însă cu atît mai mare, cu cît cantitatea de acid este mai mare. Aparent, acidul nu ia parte la reacţie. Se ştie că Berzelius a observat fenomene de felul acesta la discompunerea apei oxigenate cu pulbere de MnO_2 ori platină fin divizată; el a introdus cuvîntul cataliză pentru denumirea lor.

Fenomenele acestea fiind foarte importante pentru chimie, le vom examina mai de aproape, în chip sistematic. Acizii, cari fac să crească repegiunea de invertire a zahărului, sînt catalizatori. Această acţiune comună a acizilor trebue atribuită la partea care se găseşte în compoziţia tuturor acizilor. Această parte comună tuturor acizilor este ionul de H, aşa încît acţiunea catalizatoare a acizilor se reduce la acţiunea catalitică a ionilor de H. Vom studia în cele ce urmează cîteva din aceste acţiuni catalitice, căutînd să stabilim legile lor. Vom urma expunerea din Nernst.

Cataliza cu ionii de H. Invertirea zahărului

Arrhenius a reuşit să considere dintr'un punct de vedere unitar bogatul material de fapte experimentale care se raportează la invertirea zahărului în prezenţa acizilor. Metoda dezvoltată aici va face cu putinţă înţălegerea şi a altor fenomene analoge. Experimental s'au constatat următoarele:

1. Repegiunea de invertire este cu atît mai mare, cu cît acidul este mai concentrat.
2. Între repegiunea de invertire şi concentrarea acizilor nu este proporţionalitate. La acizii tari creşte repegiunea de invertire mai răpede decît concentrarea acizilor şi la cei slabi mai încet.

3. Acizii minerali tari lucrează aproape egal, pe cînd acizii organici, cum ar fi cei graşi, exercită o acţiune cu mult mai slabă. Acest lucru se vede din următoarea tabelă dată de Ostwald pentru 25°. Tabela dă coeficienţii repegiunii de reacţie pentru concentrarea acizilor 0,5 n. Coeficientul repegiunii de invertire a acidului HCl a fost luat ca unitate.

HCl	1,000	CCl_3COOH	0,7540
HNO_3	1,000	$CHCl_2COOH$	0,2710
ClO_3H	1,035	$CH_2ClCOOH$	0,0484
H_2SO_4	0,536	$HCOOH$	0,0153
$C_6H_5SO_2OH$	1,044	CH_3COOH	0,0040

4. Sărurile neutre exercită o influenţă deosebită. Adăogînd la soluţia acidă o cantitate echivalentă de sare de K a acidului, se constată la acizii tari o creştere de 10% a repegiunii de invertire, pe cînd la cei mai slabi decît acidul tricloracetic are loc o scoborîre a repegiunii de invertire. La acidul acetic, adăogarea sării neutre în cantitate echivalentă reduce repegiunea de invertire la valoarea 1/40 a repegiunii iniţiale.

Neelectrolitele în cantitate mică nu exercitează o influenţă însemnată. Pentru explicarea faptelor constatate, Arrhenius atribue acţiunea catalitică ionilor de H. După legea maselor, ar trebui ca coeficientul repegiunii de reacţie să fie proporţional cu concentrarea ionilor de H. Această presupunere este confirmată de faptul că ordinea în cari lucrează acizii este acea a disociaţiei lor electrolitice, ceea ce se vede din tabela de mai sus. Din contra, creşterea repegiunii de invertire nu se face la acelaşi acid proporţional cu concentrarea ionilor de H. O soluţie 0,5 n de HCl dă o repegiune de invertire de 6 ori mai mare decît a unei soluţii 0,1 n, deşi concentrarea ionilor de H este numai de 4,64 ori mai mare.

Arrhenius admite că, pe lîngă acţiunea specifică a ionilor de H, avem şi o acţiune deosebită a celorlalţi ioni prezenţi în soluţie, care rîdică acţiunea catalitică a ionilor de H. Această acţiune se verifică prin cele relatate la nr. 4 mai sus, relativ la influenţa sărurilor neutre. La acizii tari, în conformitate cu acest mod de interpretare, creşte concentrarea anionului, care rîdică în acest

mod acţiunea ionilor de H. Rămîne de văzut dacă aceasta este interpretarea definitivă a fenomenului.

Acţiunea principală se exercitează în orice caz de ionii de H şi de aceea cu ajutorul determinării repegiunii de invertire putem afla concentrarea ionilor de H. La acizii slabi, adăogarea sării acidului dă îndărăt gradul de disociere şi deci dispunem de un mijloc de a scobori după voie concentrarea ionilor de H. După legea maselor se poate calcula numeric darea îndărăt a disociaţiei acizilor şi Arrhenius, ţinînd samă de acţiunea secundară a celorlalţi ioni, a arătat că acţiunea de invertire are loc aproape cantitativ. Se pare că la acizii tari acţiunea celorlalţi ioni este cu mult mai puternică decît darea îndărăt a disociaţiei acidului prin sarea lui şi de aceea acolo observăm în definitiv o creştere a repegiunii de reacţie, în urma adăogării sării neutre.

Palmaer a arătat că în soluţii foarte diluate, în cari acţiunea sărurilor neutre este anihilată, creşterea repegiunii de invertire se face proporţional cu cantitatea ionilor de H. S'a mai constatat că coeficientul repegiunii de invertire a zahărului creşte cu concentrarea acestuia, deşi teoretic trebue să fie independent de concentrarea zahărului, întrucît reacţia e monomoleculară.

Saponificarea esterilor

În soluţii apoase diluate, aceasta se face extraordinar de încet la temperatura ordinară. Cum am arătat, reacţia este monomoleculară. Repegiunea de reacţie e influenţată de acizi. Ostwald, care a studiat cataliza prin acizi a saponificării esterilor, a ajuns la următoarele rezultate :

1. Repegiunea de reacţie este în fiecare moment proporţională cu cantitatea de ester, aşa cum prevede teoria lui Guldberg şi Waage.
2. Acţiunea catalitică a acizilor atîrnă de ionul H şi coeficientul repegiunii de reacţie este proporţional cu concentrarea ionilor de H.
3. Sărurile neutre rîdică acţiunea catalitică a ionilor de H. Putem determina atunci concentrarea ionilor de H din măsura repegiunii de reacţie.

Walker s'a servit de metoda aceasta pentru a determina gradul de hidroliză a sărurilor[1].

În afară de aceste acţiuni catalitice prin ionii de H, avem de notat şi

[1] Pag. 267 (*n. a.*), corespunzând pag. 291 din ediţia noastră (*n. ed.*).

dedublarea salicinei prin acizi, în dextroză şi saligenin. Mai amintim acţiunea catalitică a ionilor de H faţă de esterii alcoolilor terţiari, cari se disfac în acid şi hidrocarbură[1].

Saponificarea prin baze

Am văzut că în acest caz avem în faţa noastră o reacţie bimoleculară. Reicher a calculat coeficienţii repegiunii de reacţie şi a găsit la 9,4°

k		*k*	
2,307	NaOH	2,204	$Sr(OH)_2$
2,298	KOH	2,144	Barită
2,285	$Ca(OH)_2$	0,011	Amoniac

El mai găseşte că acest coeficient *k* variază cu natura alcoolului din ester pentru acelaşi acid şi cu natura acidului esterului, pentru acelaşi alcool. Se constată că bazele tari prezintă acelaşi *k* şi că valoarea lui *k* scade, cînd numărul atomilor din esteri creşte. Aşa la 9,4° saponificarea cu NaOH dă următoarele valori ale lui *k*:

	k		*k*
acetat de metil	3,204	acetat de izobutil	1,618
acetat de etil	2,307	acetat de izoamil	1,645
acetat de propil	1,920	izobutirat de etil	1,731
acetat de etil	3,204	izovalerianat de etil	0,614
propionat de etil	2,816	benzoat de etil	0,830
butirat de etil	1,702		

Acidul din ester exercitează o influenţă mai mare asupra lui *k*, decît alcoolul. Ostwald a cercetat în detaliu influenţa naturii bazei şi cu ocazia aceasta a făcut constatarea că valoarea lui *k*, la bazele slabe, variază cu timpul. Aşa la saponificarea acetatului de etil cu amoniacul, găseşte următoarele valori ale lui *k* la timpurile *t*

---

[1] Pag. 233 (*n. a.*), corespunzând pag. 257 din ediţia prezentă (*n. ed.*).

t	*k*
0	-
60	1,64
240	1,04
1470	0,484

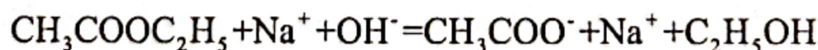
Acetatul de amoniu format în reacţie lucrează micşorînd valoarea lui *k*. Dacă adaogă de la început un număr de echiv. gr. de acetat de amoniu egal celui al amoniacului întrebuinţat, găseşte

t	*k*
0	-
994	0,138
6874	0,120
15404	0,119

Valoarea lui *k* e mai constantă, dar mai mică mult decît în cazul de mai sus. Observaţiile acestea fură confirmate curînd după aceasta, de lucrările experimentale ale lui Arrhenius, care găsi că

1. în cazul bazelor tari, acţiunea sărurilor neutre (corespunzătoare bazelor) este neglijabilă;
2. sărurile de amoniu scoboară puternic valorile lui *k*, datorită saponificării esterului prin amoniac.

Teoretic, putem prevedea următoarele: saponificarea prin baze se face după formula



$$CH_3COOC_2H_5+Na^++OH^-=CH_3COO^-+Na^++C_2H_5OH$$

ceea ce arată că kationul bazei nu joacă nici un rol; din contra, concentrarea ionilor de OH joacă un rol hotărîtor şi de aceea bazele slabe prezintă o valoare mai mică a lui *k*, iar bazele tot una de tari prezintă pentru *k* aceleaşi valori.

La saponificare trebue deci să ţinem samă în formule de starea de disociare, fie a acidului, fie a bazei. La saponificarea prin acizi avem

$$\frac{dx}{dt} = \alpha\eta k(A - x) = k_1(A - x)$$

unde α e gradul de disociare şi η concentrarea acidului. Se vede că integrarea conduce la

$$k_1 = \alpha\eta k = \frac{1}{t}\log\frac{A}{A - x}$$

ceea ce arată că valorile lui k_1 sînt funcţie de $\alpha\eta$. La saponificarea prin baze, avem în genere

$$\frac{dx}{dt} = k_1(A - x)\alpha(B - x)$$

căci din bază lucrează numai oxidrilul disociat, $\alpha(B-x)$. Cînd baza e puternică şi sarea rezultată e puternic disociată, avem fenomenul de izohidrie şi α rămîne constant.

Cînd baza e slabă, sarea formată este total disociată şi dă îndărăt puternic gradul de disociare a bazei. Arrhenius a reuşit chiar să calculeze coeficientul k la amoniac, plecînd de la datele pentru KOH[1]. El admite numai influenţa ionului de OH şi se vede atunci că determinarea repegiunii de saponificare alcătuieşte o minunată metodă pentru determinarea concentraţiilor ionilor de OH. De metoda aceasta s'a servit Shields[2], pentru determinarea hidrolizei sărurilor acizilor cu bazele tari.

Sub influenţa ionilor de OH, acetona se condensază în diacetonalcool, în soluţie apoasă. Şi această reacţie poate fi utilizată la determinarea concentrării ionilor de OH. Vijs, urmărind cu ajutorul măsurării conductibilităţii electrice saponificarea acetatului de metil în apă distilată, a reuşit să determine gradul de disociare al apei distilate,

$$C = 1{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ la } 25°$$

---

[1] Nernst, pag. 637.
[2] Pag. 268 (*n. a.*); în ediţia noastră, pag. 291 (*n. ed.*).

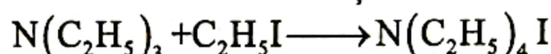
Influența mediului

Am văzut[1] că, la sisteme de gazuri, echilibrul nu-i modificat prin adăogarea unui gaz străin indiferent. Asta însamnă

1. ori că gazul indiferent nu are nici o acțiune asupra vreuneia din cele două reacții egale și contrare care hotărăsc echilibrul chimic;

2. ori le influențează în chip egal pe amîndouă. Observația lui Cohen că descompunerea AsH_3 nu-i influențată prin adăugarea de H_2 se acordă cu prima ipoteză.

Menschutkin a studiat problema aceasta la soluții. El a urmărit variațiile repegiunii de reacție în diferite medii la reacția chimică



$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5I \longrightarrow N(C_2H_5)_4 I$$

Un volum de amestic al acestor două substanțe era tratat cu un volum de 15 ori mai mare al unui dizolvant. Soluția obținută era încălzită la 100° un timp determinat, în tuburi de sticlă închise. Cantitatea de iodură quaternară formată era determinată prin titrare. Menschutkin a constatat că în 23 de medii dizolvante reacția mergea normal, ca reacțiile bimoleculare. Coeficientul repegiunii de reacție varia însă pentru fiecare mediu.

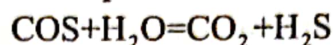
Dizolvant	*k*	Dizolvant	*k*
Hexan	0,000180	alcool metilic	0,0516
Heptan	0,000235	alcool etilic	0,0366
Xylol	0,00287	alcool alilic	0,0433
Benzol	0,00584	alcool benzilic	0,133
acetat de etil	0,0223	acetonă	0,0608
eter sulfuric	0,000757		

În capitolul acesta al influenței mediului intră de fapt și toate acțiunile catalitice descrise mai sus, în fază omogenă, acțiunea ionilor de H și a celor de OH, a sărurilor neutre etc.

Buchböck a studiat influența substanțelor străine asupra transformării

[1] Pag. 239 (*n. a.*); în ediția noastră, pag. 254 (*n. ed.*).

oxisulfurii de carbon dizolvite în apă



$$COS+H_2O=CO_2+H_2S$$

Studiile întreprinse în vederea stabilirei influenţei mediului sînt relativ restrînse. Se constată că în stare de gaz repegiunea de reacţie este în general extraordinar de mică. De multe ori, cînd repegiunea de reacţie este mai mare, intervin acţiuni secundare. Aşa amesticul explozibil de $2H_2 + O_2$ este absorbit de păreţii vaselor şi acolo are loc principalmente reacţia, care dă apă. Şi mai mare e repegiunea de reacţie a acestor gazuri la suprafaţa platinei. După Stock şi Bodenstein, discompunerea SbH_3 se face mai ales în pătura adsorbită la suprafaţa antimoniului metalic.

Dacă căutăm să privim totalitatea faptelor, dintr'un punct de vedere general, vom fixa atenţiunea asupra următoarelor consideraţii:

1. Deoarece în unele medii repegiunea unei reacţii este mare, în altele mai mică, exprimăm acest lucru zicînd că mediul al doilea opune o rezistenţă chimică mai mare reacţiei, decît întîiul. Întrebuinţînd acest mod de exprimare, se vede că rezistenţa chimică a mediului scade, cînd temperatura se rîdică. După formulele date[1], repegiunea de reacţie şi deci şi rezistenţa chimică la reacţie sînt în strînsă legătură cu căldura de reacţie. Aşa am găsit că coeficientul repegiunii de reacţie este la gazuri,

$$k = e^{-\frac{Q}{RT}} k_1 \sqrt{T}$$

sau formula logaritmică

$$\log k = \frac{1}{2}\log T + \log k_1 - \frac{Q}{RT}$$

Cu cît Q e mai mare, cu atît k este mai mic. Dar aceasta e legea lui Thomsen (1861) sau legea gradărilor.

2. Stările chimice sînt considerate azi ca stări de echilibru. Orice reacţie chimică conduce la o asemenea stare de echilibru şi atingerea acestei stări se face în chip aperiodic. Ar urma ca să se aplice atunci şi schimbărilor chimice

---

[1] *Teoria cinetică*, pag. 146 şi *Termodinamică*, pag. 301 (*n. a.*); în ediţia prezentă, pag. 324-325 (*n. ed.*).

legea generală a mecanicei, cînd mişcarea se face printr'un mediu rezistent[1].

Am văzut că de la un moment dat mişcarea devine uniformă, de repegiune v şi anume din momentul cînd puterea F devine egală cu rezistenţa av

$$F = av$$

Formula aceasta arată însemnătatea lui a. Pentru $v = 1$, avem $F = a$, adică a reprezintă puterea care ar da corpului repegiunea 1 prin mediul rezistent; a se numeşte rezistenţă de frecare. Formula de mai sus poate fi pusă sub forma

$$v = \frac{F}{a} = \frac{\text{Puterea}}{\text{Rezistenţa de frecare}}$$

O formulă analogă ar putea fi aplicată deci şi reacţiilor chimice

$$\text{Repegiunea de reacţie} = \frac{\text{Afinitate}}{\text{Rezistenţă chimică}}$$

Am văzut că afinitatea poate fi exprimată numeric; dacă am avea mijlocul de a determina în unităţi CGS şi rezistenţa chimică, formula ar permite calcularea repegiunii de reacţie.

3. După concepţia lui Van't Hoff, măsurăm afinitatea chimică prin lucrarea mecanică A efectuată de sistem; dar această lucrare mecanică maximă este şi ea dată de scăderea energiei libere, la procesele izoterme şi reversibile. Întrebuinţînd notaţiile de la pag. 143[2], avem

$$A = \text{afinitatea chimică} = F$$

Am văzut însă că variaţiile lui F sînt independente de drum la procese izoterme şi reversibile şi atîrnă numai de starea iniţiala şi finală.

Să considerăm acţiunile catalizatorilor în legătură cu dezvoltările de mai sus. Am văzut că, în genere, un catalizator influenţază repegiunea unei reacţii. Atunci putem duce un sistem dintr'o stare iniţială A în alta B pe două căi:

---

[1] *Teoria cinetică*, pag. 54.
[2] În ediţia de faţă, pag. 167 (*n. ed.*).

a. fără catalizator

b. cu catalizator.

După ce scoatem catalizatorul, cele două stări finale B sînt identice. Deoarece F e independent de drum la procesele izoterme și reversibile, urmează că afinitatea chimică nu poate fi influențată de catalizator. Dacă punem în legătură această concluzie cu formula

$$v = \text{repegiunea de reacție} = \frac{\text{Afinitate}}{\text{Rezistență chimică}},$$

se vede ușor la ce se reduce acțiunea unui catalizator: el influențează pe v, dar n'are acțiune asupra afinității; atunci un catalizator lucrează variind rezistența chimică a mediului. Catalizatorii cari măresc pe v se numesc pozitivi. Catalizatorii pozitivi scad rezistența mediului, cei negativi o măresc. Ostwald compară acțiunea catalizatorilor pozitivi cu unsorile, cari scad la sistemele mecanice rezistențele pasive datorite frecărilor[1].

4. Am văzut însă[2] că la gazuri avem

$$A = RT \log K$$

Dacă un catalizator nu influențează pe A, el nu poate influența nici pe K = valoarea izotermei de reacțiune. Asta însamnă însă că un catalizator nu influențază starea de echilibru, deoarece[3] K e determinat de starea de echilibru. Concluzia aceasta teoretică e de fundamentală importanță. Deoarece un echilibru chimic e totdeauna de natură dinamică și deoarece un catalizator nu influențează echilibrul, se vede că în cazul cînd un asemenea catalizator ar crește repegiunea uneia din reacțiile echilibrului dinamic, acel catalizator trebue să influențeze în aceeași măsură și repegiunea reacției contrare.

Fapte experimentale

Vom trece în revistă cîteva fapte experimentale cari confirmă aceste concluzii, scoase cu ajutorul termodinamicei. Așa Lemoine găsi că la 350° se disociază fracția 0,186 de acid iodhidric fără catalizator, pe cînd Hautefeuille

[1] Hollemann, *Anorganische Chemie*, pag. 34, 1908.
[2] Pag. 138 (*n. a.*); în ediția de față, pag. 162 (*n. ed.*).
[3] Pag. 135-138 (*n. a.*); în ediția de față, pag. 159-163 (*n. ed.*).

găsi 0,19 în prezența platinei spongioase[1]. O constatare identică o face Ditte la producerea de H_2Se în prezența ori absența pietrei ponce la 440°. Lemoine a mai găsit că acțiunea dintre H_2 și iod pentru producerea HI este favorizată de platină fin divizată; atunci acest catalizator va favoriza și discompunerea acidului HI, ceea ce experiența confirmă.

Atît combinarea HCl cu NH_3, cît și disociarea $ClNH_4$ sînt catalizate de urme de vapori de apă (Baker). Dacă acizii lucrează ca niște catalizatori la saponificarea esterilor, aceiași acizi servesc la producerea esterilor din alcool și acid. Van't Hoff[2], comparînd acțiunea enzimelor din organisme cu a catalizatorilor, ajunge la concluzia că enzimele, cari favorizează discompunerea unor substanțe în anumite componente, ar trebui să favorizeze și sinteza acelor substanțe din aceste componente.

Reacțiile organice fiind mai complicate, de multe ori poate avea loc o altă reacție în locul celei așteptate. De exemplu, albuminoidele sub acțiunea tripsinei se descompun în combinații mai simple; ni așteptăm ca sub acțiunea tripsinei să putem sintetiza albuminoidele, din productele de dedublare. Asemenea sinteze au și fost încercate de numeroși chimiști. Ca exemple concrete de sinteze organice încercate în conformitate cu cele de mai sus, Van't Hoff amintește:

- Hill a încercat o sinteză a maltozei. Sub acțiunea unei enzime secretate de ciupercile drojdiei de bere, maltoza suferă hidroliză, dînd două molecule de glucoză. Invers, din glucoză, sub acțiunea aceluiași ferment, Hill a obținut izomaltoza, un izomer al maltozei.
- Se știe că amigdalina se disface în glucoză, HCl și aldehidă benzoică sub acțiunea emulsinei. Emmerling a reușit să sintetizeze amigdalina din glucoză și glucozidul nitrilului acidului benzoic, cu ajutorul enzimei de care s'a servit și Hill la încercarea de sintetizare a maltozei.
- După Pottevin, fermentul pancreasului, care favorizează dedublarea grăsimilor în glicerină și acid gras, poate servi și la sinteza unei grăsimi din componente.

---

[1] Van't Hoff, *Vorlesungen* I, pag. 211. Aici se vede un alt mod de a raționa, relativ la acțiunea nulă a unui catalizator asupra stării de echilibru. S'ar putea ajunge la un *perpetuum mobile*. De asemenea, Hollemann, *Chimia generală*, pag. 68 (1908).

[2] *Acht Vorträge*, pag. 60 (1902).

Dezvoltările termodinamice de mai sus, relative la fenomenele de cataliză, pun în lumină importanţa acestor probleme pentru chimie şi orizonturile noi pe cari ele le deschid. Demonstraţiile le-am dat numai pentru cazul gazurilor. Ele pot fi însă generalizate, întinzîndu-le şi la soluţii. În acest scop plecăm de la formulele de la pag. 224-225[1]. Punînd în contact cu un dizolvant amesticul de gazuri în echilibru, am avut

$$\frac{c^p d^s}{a^m b^n} = K$$

pentru corpurile din amesticul gazos. Gazurile din soluţie se găsesc şi ele în echilibru; pentru dînsele am avut

$$\frac{k_3^p c_1^p k_4^s d_1^s}{k_1^m a_1^m k_4^n b_1^n} = K = CK_0$$

notînd cu C şi K_0 constantele

$$C = \frac{c_1^p d_1^s}{a_1^m b_1^n}, \qquad K_0 = \frac{k_3^p k_4^s}{k_1^m k_2^n}$$

Atunci avem pentru echilibrul gazos

$$A = RT \log K = RT\left(\log C + \log K_0\right)$$

Expresiunea aceasta arată că din moment ce un catalizator nu poate influenţa pe K, el nu poate influenţa nici pe C şi deci concluzia că un catalizator nu influenţează starea de echilibru se găseşte întinsă astfel şi la soluţii.

Frequenţa fenomenelor de cataliză

Bredig şi colaboratorii săi au arătat că ionii de iod sînt catalizatori pentru descompunerea apei oxigenate; ionii de cian catalizează condensarea a două molecule de aldehidă benzoică în benzoin. Oxizii de azot măresc repegiunea de transformare a SO_2 cu O_2 şi apă în H_2SO_4. De asemenea, în prezenţa platinei fin divizate, H_2 arde mult mai răpede, iar SO_2 cu O_2 trec în SO_3 (procedeul contactului).

După Dixon, numeroase amesticuri de gazuri sînt explozibile numai cînd au urme de vapori de apă şi perfect uscate ori nu reacţionează, ori reacţionează slab. Aşa este amesticul de $CO+O_2$, care umed poate fi adus să

---

[1] În ediţia prezentă, pag. 249 (*n. ed.*).

facă explozie sub influenţa scînteei electrice. Dacă la amesticul de $CO+O_2$ adăogăm gazuri care au H_2 (H_2S, C_2H_4, HCOOH, NH_3, C_5H_{12}, HCl), scînteia provoacă explozia; din contra, adăogarea de SO_2, CS_2, CO_2, N_2O, C_2N_2, CCl_4 nu uşurează explozia[1].

Soluţiile de metale coloidale au fost studiate de Bredig în privinţa catalizei asupra discompunerii apei oxigenate. Chiar o soluţie care are 1/70000000 mol. gr. de platină coloidală la litru lucrează, crescînd repegiunea de descompunere a apei oxigenate. Interesant este fenomenul constatat de Bredig, că adăogarea de H_2S, HCN,... nimiceşte acţiunea catalitică a metalelor coloidale. Aceste substanţe lucrează ca otrăvuri.

Pînă acum am avut în vedere numai catalizatorii, cari măresc repegiunea de reacţie, sau catalizatori pozitivi. S'a constatat că prezenţa manitei, ori a anilinei, scade repegiunea de oxidare a sulfitului de sodiu cu oxigen. De asemenea, cantităţi mici de alcool împiedică discompunerea cloroformului în aer, la lumină. Asemenea substanţe sînt catalizatori negativi. Se pare că acţiunea acestora din urmă se datorează distrugerii unor catalizatori pozitivi de către substanţele adăogate (catalizatorii negativi).

Teoriile propuse pentru explicarea acţiunei catalizatorilor pozitivi se pot reduce în definitiv la două grupe:

1. Grupa teoriilor chimice, după cari între catalizatori şi corpurile cari reacţionează se formează compuşi intermediari, cari lucrează cu repegiuni de reacţie mai mari; la sfîrşit productele de reacţie se descompun şi ele, dînd aparenţa că n'au luat parte la reacţie. Teorii de felul acesta se aplică mai ales la cataliza în sistem omogen (catalizator gazos în amesticuri de gazuri, ori lichid în fază lichidă).

2. Grupa teoriilor fizice, aplicabile acţiunilor catalitice în sistem eterogen. La accelerarea reacţiunilor în gazuri ori lichide prin platină, probabil că corpurile sînt condensate la suprafaţa platinei şi în starea aceasta repegiunea de reacţie este mai mare. În legătură cu această cataliză în sistem eterogen adaug, ca o curiozitate, ideea exprimată de Karl A. Hoffmann[2], după care suprafaţa metalului ar lucra selectiv, reţinînd din gazuri mai ales moleculele cu

---

[1] Nernst, pag. 772.

[2] *Lehrbuch der anorganische Chemie*, pag. 650 (1920).

repegiune mare. Suprafeţele acestea ar lucra ca demonii lui Maxwell şi în zona de condensare am avea o temperatură mai rîdicată, aşa că repegiunea de reacţie ar fi în acest mod mărită.

Pentru completare, citez din H. Vigneron[1] faptul că Reid (de la John Hopkins University) ar fi observat o deplasare cu 10% a echilibrului dintre vaporii de alcool şi cei de acid acetic în prezenţa silicei coloidale. În timpul nostru, care este acela al marilor îndrăzneli, interpretarea aceasta trebue privită deocamdată cu rezerve.

Astăzi chimia cunoaşte numeroase fenomene catalitice şi unele din ele sînt utilizate în laborator, iar altele au pătruns în tecnică. În chimie întîlnim aceste procese la fiecare pas: procedeul contactului la SO_3, metoda lui Haber ori Claude la sinteza NH_3, procedeul Deacon la prepararea clorului etc.; apoi, hidrogenări după metoda Sabatier-Senderens la temperaturi cuprinse între 150°-300°, iar drept catalizatori Ni, Co, Pt, Fe, Cu în stare de pulbere metalică, obţinute prin reduceri; reducerea nitrobenzenului în anilină la 230° în prezenţa Cu; trecerea trioleinei în stearină prin reducere cu H_2 în prezenţa Ni.

În alte împrejurări, cu aceiaşi catalizatori avem fenomene de dehidrogenare. Metanul la 390° în prezenţa Ni redus dă carbon şi H_2, acetilena tot la 150° în prezenţa platinei fin divizate (negru de platină). Parafinele trec în hidrocarburi mai uşoare (Sabatier). Există catalizatori pentru oxidări, hidrolizări, polimerizări, sulfonări etc.

Substanţe activante

Am văzut că sărurile neutre cresc acţiunea catalitică a acizilor. Asemenea substanţe se numesc activante ori protectoare. Ele au un rol direct opus catalizatorilor negativi.

Autocataliză

Cînd una sau mai multe din productele cari iau parte la o reacţie chimică lucrează catalitic asupra reacţiei, se vorbeşte de autocataliză. Unul din fenomenele cele mai bine cunoscute de acest fel este transformarea acidului γ

[1] *Précis de Chimie physique*, pag. 332 (1924).

oxivalerianic în γ valerolactonă, în soluţie apoasă. Ionii de H sînt catalizatori ai acestei reacţii. Dar şi acidul este disociat electrolitic, aşa că ne aşteptăm ca ionii lui de H să lucreze catalitic, favorizînd transformarea chimică. Acidul se autocatalizează. Dacă adăugăm la soluţia acidului o sare a acestui acid, concentrarea ionilor de H este mult redusă, prin darea înapoi a disociaţiei şi transformarea în lactonă se face cu o repegiune de reacţie neînsemnată. De aceea, o soluţie acidă căreia i-am adăogat sarea de Na se păstrează zile întregi, fără să-şi schimbe titrul. Observăm cu ocazia aceasta că pentru reacţia de mai sus repegiunea de reacţie este proporţională în fiecare moment cu productul dintre concentrarea acidului nedisociat şi concentrarea ionilor de H. Din saponificarea acetatului de metil ori etil în soluţie apoasă în prezenţa unui acid tare, HCl de exemplu, rezultă acid acetic, ai cărui ioni de H ar trebui să lucreze şi ei catalitic. Însă, în prezenţa acidului HCl, ionizarea acidului acetic este dată mult mai îndărăt, aşa că rămîn activi numai ionii de H ai acidului tare. Exemple de reacţii autocatalizate mai avem în:

a. reacţia SO_3HNa asupra $KClO_3$. Turnînd o soluţie concentrată de bisulfit peste clorat, la început nu se observă nimic. Din cauza micii cantităţi de ioni de H ai bisulfitului, rezultă o cantitate mică de acid cloric liber, care la rîndul lui oxidează bisulfitul şi-l transformă în bisulfat. Acest din urmă dă mai mulţi ioni de H, cari pun în libertate o cantitate mai mare de $HClO_3$. Repegiunea de reacţie slabă la început este aşa de mult crescută în urma apariţiei productelor de reacţie, încît după unul ori două minute, reacţia se face violent, dînd HCl şi $KHSO_4$.

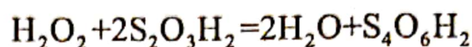
b. Din reducerea acidului oxalic cu $KMnO_4$ în soluţie diluată de acid sulfuric, rezultă SO_4Mn, care e un catalizator al reacţiei de mai înainte.

c. Reacţia studiată de Landolt, acţiunea unei soluţii diluate de SO_2 asupra unei soluţii tot diluată de HIO_3. Ionii de iod formaţi în timpul reacţiunii ar exercita o acţiune catalitică pozitivă asupra procesului chimic.

Catalizatori specifici. Fermenţi

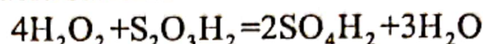
Ionii de H, platina fin divizată etc. pot cataliza diferite reacţiuni. Să considerăm însă acţiunea apei oxigenate asupra acidului tiosulfuric; ea se poate face în două chipuri:

1. uneori avem formare de acid tetrationic



$$H_2O_2+2S_2O_3H_2=2H_2O+S_4O_6H_2$$

2. alteori, formare de acid sulfuric



$$4H_2O_2+S_2O_3H_2=2SO_4H_2+3H_2O$$

Prima reacţie este catalizată de ionii de iod, a doua este catalizată de anionul acidului molibdenic. Sub influenţa acestor catalizatori, reacţiile au loc cantitativ. Cum se vede, un catalizator din aceştia accelerează numai o anumită reacţie. El este un catalizator specific pentru o anumită reacţie. Această acţiune specifică se întîlneşte mai ales la fermenţi ori enzime, cari, produse de organismele vegetale sau animale, accelerează numeroase procese chimice din organism. Sub formă de toxine, unele pot lucra şi ca otrăvuri.

Fermenţii prezintă cîteva particularităţi, cari trebuesc menţionate. În genere, fiecare din ei influenţază o anumită reacţie. Acţiunea lor catalitică aminteşte pe aceea a platinei coloidale asupra apei oxigenate. Sînt sensibili la otrăvuri (HCN, H_2S, $HgCl_2$), pot fi activaţi de alte substanţe şi, spre deosebire de acţiunea catalitică a coloidelor, pentru fiecare enzimă avem o temperatură optimă, pentru care activitatea este maximă. Temperaturile optime sînt în genere apropiate de 40°. În legătură cu acţiunea fermenţilor, mai amintim că Senter a arătat că hemaza catalizază discompunerea apei oxigenate. Deoarece enzimele sînt foarte sensibile la numeroase influenţe, cum ar fi concentrarea productelor cari se discompun, ori a celor rezultate din discompunere, temperatură etc. ne lovim de multe ori de complicaţii în acţiunea lor.

IX

ACȚIUNI DE SUPRAFAȚĂ. ADSORBȚIUNE

Sistem gaz-solid

Şi în acest caz, echilibrele se stabilesc repede. Uneori gazul pătrunde prin solid şi formează o adevărată soluție solidă. Cînd gazul nu pătrunde adînc în solid, ci e condensat numai la suprafață, avem de-a face cu fenomenul adsorbțiunii. Aşa scuturînd pulbere de mangal cu vapori de iod, se condensază la suprafața mangalului cantități apreciabile de iod. De asemenea, mangalul poate absorbi NH_3 sau CO_2.

Cantitatea de vapori de iod adsorbită e proporțională cu presiunea. De asemenea, Chappuis a arătat că la adsorbțiunea bioxidului de carbon de către o cantitate anumită de mangal, la temperatură constantă, joacă rol numai presiunea gazului şi că aceasta e proporțională cu cantitatea adsorbită. După cum se vede, corpurile reduse în pulbere joacă rol prin acțiunea suprafeței lor şi nu prin masa lor. Cu cît pulberea e mai fină, cu atît suprafața exterioară a corpului este mai mare şi deci cu atît mai accentuate vor fi fenomenele de adsorbțiune.

Din studiile lui Hempel şi Vater reiese că adsorbțiunea solidelor pentru gazuri este cu atît mai pronunțată cu cît temperatura este mai joasă, ceea ce se vede din tabloul următor, în cari cantitățile de gazuri adsorbite de cărbune animal la diferite temperaturi sînt date în cmc. de gaz la 0° şi 760 mm.

t	20°	78°	185°
H_2	7,5	19,5	284,7
N_2	21,0	107,4	632,2
CO	26,8	139,4	697,0
O_2	25,4	122,4	

În lucrarea lui Vigneron[1], găsim încă următoarele observații: Tait și Dewar se serveau de cărbune de nucă de cocos răcit în aer lichid, pentru a condensa resturile de gazuri din aparatele cu cari făceau vidul și a produce așa un vid foarte înaintat. În timpul războiului, s'a utilizat mangalul în măști pentru adsorbirea gazurilor asfixiante.

Adsorbțiunea pentru gazuri este selectivă: un corp solid poate adsorbi cantități enorme din unile gazuri, pe cînd pentru altele arată o tendință foarte slabă de adsorbire. La -180° Dewar a constatat că din aerul trecut peste cărbune se adsorbea mult O_2, pe cînd N_2 era mult mai puțin adsorbit; de aceea în aerul neadsorbit se găsea 98% azot, pe cînd aerul adsorbit avea 55% oxigen. De asemenea, Ramsay a constatat că la -100°, cărbunele de nucă de cocos adsoarbe din aer mai ales O_2, Ar și N_2, pe cînd Ne și He rămîn în amestecul gazos. La -185° practic este adsorbit și Ne și rămîne numai He gazos. În afară de diferitele feluri de cărbune pulberulent, se constată că și alte substanțe adsorb gazurile. Așa stecla adsoarbe HI și vapori de apă; negrul de platină și paladiul adsorb un volum de H_2 de 3000 de ori mai mare decît volumul lor; lîna adsoarbe HCl și NH_3, celuloidul adsoarbe CO_2.

Fenomenele de adsorbțiune alcătuesc fenomene de echilibru, cari se stabilesc răpede între gaz și faza solidă. După Titoff, legea după care se face adsorbirea de CO_2 gazos de către cărbune este destul de complicată. De asemenea, domnișoara Homfray a studiat adsorbirea de CO și etilen de către cărbune. Rezultatele lor sînt redate de o formulă destul de complicată[2].

Gazurile adsorbite formează o peliculă subțire de substanță condensată la suprafața corpului solid. Cercetările au arătat ce rol important joacă această peliculă. Redăm cîteva date[3], după Vigneron. Făcînd cercetări cu privire la discărcarea disruptivă prin gazuri, Schuster a arătat că pe electrod se găsește o pătură de gaz condensat de mare capacitate inductivă. Asemenea pături se găsesc în detectorul electrolitic, detectorii cu pirite, cristali și chiar în coheror; aceștia funcționează numai cînd, printr'o acțiune electrică, pelicula de gaz

[1] *Précis de Chimie physique* (1924).
[2] Nernst, pag. 571 și 572.
[3] Vigneron, pag. 96, 97 și următoarele.

izolator dispare parţial sau total. După Lenard, mercurul nu udă platina din cauză că la suprafaţa acesteia este o pătură de aer; dacă trece un curent electric, pătura aceasta-i înlăturată şi mercurul udă platina. O asemenea pătură de aer ar juca rol şi în fenomenele fotoelectrice. După Mitscherlich şi Dewar, densitatea gazurilor în pătura condensată la suprafaţa corpurilor solide este tot aşa de mare ca a gazurilor lichefiate, sau chiar şi mai mare. Iată, în această privinţă, cîteva date ale lui Dewar.

		Densitatea gazului	
Gaz	Temperatura	adsorbit	lichefiat
CO_2	15°	9,7	0,8
O_2	- 183	1,33	1,12
N_2	- 193	1,00	0,84
H_2	- 193	0,06	0,07
He	- 258	0,17	0,122

Aceste enorme concentraţii de gazuri la suprafaţa corpurilor solide ar avea ca efect ca în aceste pături să se transforme chimiceşte cantităţi mari de substanţe; din cauza concentrărilor enorme, repegiunile de reacţie în aceste pături sînt şi ele enorm crescute şi aceasta ar fi explicarea acţiunii catalitice în sistem eterogen. Deoarece, cum am văzut, adsorbţiunea este selectivă, se vede uşor că un catalizator va putea accelera o anumită reacţie. Aşa H_2 este puternic adsorbit de Ni şi Cu, pe cînd alumina pulberulentă adsoarbe vaporii de apă. De aceea trecînd alcool etilic peste Ni încălzit, are loc o descompunere aproape cantitativă în aldehidă acetică şi hidrogen; această din urmă substanţă este adsorbită parţial de Ni. Din contra, cînd alcoolul este trecut peste alumină ori SiO_2 încălzite, el trece în etilen şi apă. Oxidul de titan adsoarbe şi hidrogenul şi apa; trecînd alcool peste oxid de titan încălzit, se obţine un amestic de H_2 şi etilen. În procedeul Daguerre, dizvălirea imaginii se face prin vaporii de mercur, cari sînt adsorbiţi acolo unde iodura de argint sensibilă a fost influenţată de lumină.

Fenomenele de adsorbţie selectivă ar explica şi acţiunile de otrăvire a catalizatorilor. Să ne închipuim un amestic gazos şi un solid care poate cataliza reacţiunea gazurilor din amestic. Să adăogăm un gaz străin, pe care solidul îl poate adsorbi cu putere. În urma acestei adsorbţiuni selective, la suprafaţa corpului solid se va condensa acum corpul gazos străin adăogat şi deci acţiunea catalitică asupra sistemului gazos de la început va fi nimicită.

După Lord Rayleigh, se poate forma peliculă de gazuri condensate şi la suprafaţa lichidelor. Două beşici de sopon se pot ciocni, fără să se contopească, din cauza acestei pelicule. Dacă le încărcăm cu electricitate, pelicula gazoasă este distrusă şi contopirea poate avea loc. Acelaşi lucru cu două picături de apă; dacă-s neutre, pot să se întîlnească, fără să dea o picătură unică, din cauza peliculei de aer. Slab electrizate, pelicula de gaz dispare şi picăturile se alipesc.

Sistemul lichid-solid

Îl vom considera dintr'un îndoit punct de vedere.

a. Pentru ca un lichid să fie adsorbit de un solid, trebue ca lichidul să alunge pătura subţire de aer care înconjoară solidul şi să o înlocuiască cu o pătură de lichid. Se zice atunci că lichidul udă păreţii solidului. Să udăm cu un oloiu firele unei pînze metalice. Aerul continuă să treacă prin ochiurile pînzei; dacă firele sînt strînse, apa nu poate trece, din pricina materiei grase. Ni putem servi de o pînză îmbibată cu grăsime pentru transportarea apei. Gazolina poate fi separată de apă, filtrînd-o printr-o pînză fină. Pînzele impermeabile, pînzele de corturi, sînt făcute din fire acoperite cu o grăsime oarecare (ceară, oloiu, săruri neudate de apă etc.). Prin aceste pînze aerul poate trece, apa nu. Dar dacă printr'un mijloc oarecare distrugem pătura de aer şi o înlocuim cu o pătură de apă, pînzele încetează de a mai fi impermeabile pentru apă. Se ajunge la acest rezultat apăsînd pînza cu degetul, în timpul cînd plouă. Pulberea de gumă arabică adsoarbe puternic aerul şi pelicula formată e alungată de alcool, dar nu de apă. Ca să dizolvim mai uşor guma arabică în apă, trebue s'o frecăm întîi cu ceva alcool într'o piuliţă şi apoi s'o tratăm cu apă. Se pare că fenomenele acestea joacă mare rol în practică. Vigneron citează adsorbţia magnetitei topite în arcul voltaic cu cromită, concentrarea mineralelor prin plutire etc. Adsorbţia schimbă proprietăţile superficiale ale

corpurilor şi ar fi interesant de a considera din acest punct de vedere rolul unsorilor la maşini.

Putem avea aderenţă selectivă a unei pulberi faţă de un lichid. Aşa, dacă agităm minium foarte fin cu apă şi cloroform, miniul aderă la lichidul organic pe care-l învăleşte în întregime. Agitînd pulbere de Cu ori Al cu kerosen şi apă, pulberea trece în kerosen. Această proprietate se găseşte la baza procedeului Elmore pentru separarea unor sulfuri metalice de gangă. Materialul pulberizat e agitat cu apă şi oleuri, sulfurile sînt reţinute de oleuri, iar ganga de apă.

b. Dacă în apă se găsesc dizolvite diferite substanţe, adsorbţiunea lor de către corpul solid va atîrna de variaţia solubilităţii lor în apa supusă unei presiuni mari. Într-adevăr, udînd cu apă pulberi fine insolubile în apă, se constată de multe ori dezvoltare de căldură, datorită comprimării puternice ce o suferă apa adsorbită la suprafaţa solidului. Substanţele dizolvite se vor împărţi atunci între apa din soluţie şi pătura de apă puternic comprimată, după coeficienţii specifici de împărţire sau după solubilităţi. Dacă substanţele din soluţie vor fi mai solubile în apa comprimată, ele vor fi adsorbite de solid; în caz contrar, vor rămîne în cantitate mai mare în soluţie, a cărei concentrare va creşte. Aşa dacă se scutură soluţie de NaCl cu cărbune animal, concentrarea soluţiei creşte, avem adsorbţie negativă. Alte dăţi substanţa din soluţie se concentrează în pătura de la suprafaţa solidului şi concentrarea soluţiei scade, avem adsorbţia pozitivă[1]. După Freundlich, legea pentru această adsorbţie pozitivă a substanţelor din soluţie ar fi următoarea: dacă y este cantitatea adsorbită, m cantitatea substanţei care adsoarbe şi c concentrarea soluţiei după scuturare, avem

$$\frac{y}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

unde β şi p sînt două constante. Aşa la adsorbţia acidului arsenios cu $Fe(OH)_3$ de curînd precipitat, avem după Biltz[2]

$$y = 0,631 c^{\frac{1}{5}}$$

[1] Nernst, pag. 134.
[2] Nernst, pag. 570.

Pe lîngă interpretarea dată mai sus[1], arătăm că există şi alte formulări. Pentru Vigneron, corpul solid are o adsorbţie selectivă, fie pentru dizolvant, fie pentru corpul dizolvit. Se poate ca ambele păreri să se reducă de fapt la una singură.

Adsorbţiile în soluţii se cunosc şi se utilizază de multă vreme. Din 1791 se ştie că pulberea de cărbune are proprietăţi decolorante. S'a mai constatat că pămîntul de infuzorii scoate unele colori de anilină din soluţiile apoase. Cărbunele absoarbe coloranţii acizi şi bazici; alumina fixază numai pe cei acizi, iar silicea şi taninul numai pe cei bazici. Interesant este că în cazul cînd în soluţie avem mai multe substanţe dizolvite, se observă pentru adsorbţie fenomene foarte curioase, cari pot fi legate de altele, cu cari ne-am ocupat. Uneori prezenţa unui corp străin micşorează adsorbţia altuia, aşa că adsorbţia poate deveni mai mică pentru fiecare din substanţele dizolvite. Alteori avem adsorbţie selectivă pentru anion ori cation. Prezenţa unui ion comun joacă rol în adsorbţie. Aşa într'un colorant acid, radicalul colorat este anionul, într'un colorant bazic colorantul este cationul. Se observă de multe ori în industria colorărei că un colorant acid este mai puternic adsorbit din soluţie acidă decît din soluţie bazică ori neutră. Un alt anion uşor adsorbabil micşorează cantitatea de anion colorant adsorbită. Toate acestea joacă mare rol la fixarea coloranţilor. Procesele de adsorbţie sînt deseori întovărăşite de formare de soluţii solide, ceea ce complică fenomenul.

Procesul de colorare

După O. Witt, colorarea fibrelor este un proces de împărţire a unei substanţe între două faze, una lichidă şi una solidă (fibra). În fibre am avea adevărate soluţii solide. După Witt, în sprijinul acestei teorii, avem faptul că fibrele colorate au coloarea colorantului din soluţie, nu a celui solid. Fibrele colorate cu fucsină sînt roşe şi nu verzi cu strălucire metalică (cum e fucsina solidă). Rhodamina este fluorescentă numai în soluţie, nu şi în stare solidă. Mătasea colorată cu rodamină arată fluorescenţă. Fenomenul de colorare ar fi un fenomen de împărţire a colorantului, între cele două faze; se poate prevedea că acelaşi colorant va putea să se fixeze pe diferitele fibre, dînd

[1] Nernst, pag. 133-134.

colori deosebite după cum iodul are diferite colori după dizolvanți. După Witt, mordanții fixați prealabil în fibră ar crește solubilitatea colorantului. Cu drept observă Nernst că probabil joacă rol în fixarea coloranților și alte împrejurări: procese chimice, adsorbție etc. Cu deosebire interesantă din acest punct de vedere este constatarea lui Freundlich și Bosco, că trecerea colorantului în fibră se face după legea adsorbției dată de Freundlich și pe care am expus-o mai sus (formula exponențială).

Producerea de soluții solide este la baza fenomenelor de umflare. Un corp solid poate absorbi un dizolvant, cum este apa, formînd soluție solidă. Echilibrul se stabilește în acest caz mai încet, deoarece și difuziunea prin corpul solid se face încet. Odată cu această difuziune, corpul solid, de obicei amorf, suferă o creștere considerabilă de volum, se umflă. Presiunile exercitate în acest caz sînt enorme și cu lemn umflat prin apă se pot sfărîma stîncile. Invers, sub presiune mare, apa poate fi scoasă din solidul care o absorbise.

Adsorbție la sistem solid-solid

Sînt fenomene foarte interesante. Se observă mai ales cînd substanțele sînt reduse la pulbere. Dacă se agită o pulbere cu firele mari cu alta cu grăunțele foarte fine, se constată că pulberea fină se așează la suprafața celeilalte. Cu un amestic de torină și de tungsten, Finck a obținut pulberi de proprietăți deosebite, după mărimea granulelor. Așa pulberea era neagră și conducătoare de electricitate cînd tungstenul era mai fin decît torina și o pulbere albă izolatoare cînd torina era mai fină. De asemenea, Brigg a găsit că, cu un amestic de 0,032 gr. albastru de Prusia și 10 gr. de dolomie, se pot obține amesticuri ale căror colori variau de la albastru închis pînă la alb, după mărimea relativă a granulelor. Niciodată grăunțele nu vin în atingere, căci sînt separate de o peliculă de aer. Urmele de umezeală alungă aerul și fac să crească aderența granulelor. O pulbere fină dintr'un recipient metalic devine extrem de mobilă, cînd recipientul este mai cald decît pulberea. Din contră, pulberea de cărbune aderă la o steclă mai răce și se detașează, cînd temperaturele se egalează, căci stecla mai răce este mai umedă. Alteori s'a observat fenomenul că lucind un metal cu roș inglizesc, care n-a fost suficient udat, roșul se prinde puternic la suprafața metalului.

colori deosebite după cum iodul are diferite colori după dizolvanţi. După Witt, mordanţii fixaţi prealabil în fibră ar creşte solubilitatea colorantului. Cu drept observă Nernst că probabil joacă rol în fixarea coloranţilor şi alte împrejurări: procese chimice, adsorbţie etc. Cu deosebire interesantă din acest punct de vedere este constatarea lui Freundlich şi Bosco, că trecerea colorantului în fibră se face după legea adsorbţiei dată de Freundlich şi pe care am expus-o mai sus (formula exponenţială).

Producerea de soluţii solide este la baza fenomenelor de umflare. Un corp solid poate absorbi un dizolvant, cum este apa, formînd soluție solidă. Echilibrul se stabileşte în acest caz mai încet, deoarece şi difuziunea prin corpul solid se face încet. Odată cu această difuziune, corpul solid, de obicei amorf, suferă o creştere considerabilă de volum, se umflă. Presiunile exercitate în acest caz sînt enorme şi cu lemn umflat prin apă se pot sfărîma stîncile. Invers, sub presiune mare, apa poate fi scoasă din solidul care o absorbise.

Adsorbție la sistem solid-solid

Sînt fenomene foarte interesante. Se observă mai ales cînd substanțele sînt reduse la pulbere. Dacă se agită o pulbere cu firele mari cu alta cu grăunțele foarte fine, se constată că pulberea fină se aşează la suprafața celeilalte. Cu un amestic de torină şi de tungsten, Finck a obținut pulberi de proprietăţi deosebite, după mărimea granulelor. Aşa pulberea era neagră şi conducătoare de electricitate cînd tungstenul era mai fin decît torina şi o pulbere albă izolatoare cînd torina era mai fină. De asemenea, Brigg a găsit că, cu un amestic de 0,032 gr. albastru de Prusia şi 10 gr. de dolomie, se pot obține amesticuri ale căror colori variau de la albastru închis pînă la alb, după mărimea relativă a granulelor. Niciodată grăunțele nu vin în atingere, căci sînt separate de o peliculă de aer. Urmele de umezeală alungă aerul şi fac să crească aderența granulelor. O pulbere fină dintr'un recipient metalic devine extrem de mobilă, cînd recipientul este mai cald decît pulberea. Din contră, pulberea de cărbune aderă la o steclă mai răce şi se detaşează, cînd temperaturele se egalează, căci stecla mai răce este mai umedă. Alteori s'a observat fenomenul că lucind un metal cu roş inglizesc, care n-a fost suficient udat, roşul se prinde puternic la suprafața metalului.

În toate cazurile avem adsorbţie de solid la solid şi influenţarea ei de substanţe secundare. Aderenţa unui corp solid la alt corp solid este considerată un fenomen de adsorbţie. Această aderenţă este uneori aşa de puternică, încît poate provoca acţiuni mecanice foarte intense. Gelatina adsorbită de steclă la uscare se strînge şi rupe bucăţi de steclă. Chiturile lichide, cari servesc la lipirea a două corpuri solide, în cele din urmă se solidifică şi lipirea se datorează aderenţei puternice a chitului la cele două corpuri solide.

Alte proprietăţi în legătură cu starea de divizare mecanică a corpurilor

Picăturile fine de lichide, ca şi grăunţele fine de corp solid, trebue să arate proprietăţi deosebite şi în alte împrejurări. Pentru picăturile lichide, am observat[1] că, cu cît raza este mai mică, cu atît tensiunea de vapori a lor este mai mare. Vigneron[2] găseşte că am avea analogie între corpurile solide şi lichide, din acest punct de vedere: o pulbere solidă foarte fin divizată ar avea o tensiune de vapori[3] mai mare decît a alteia cu grăunţele mai mari şi decît a solidului cu suprafaţa plană. Ar urma să tragem atunci toate consecinţele cari decurg în mod logic dintr'o asemenea ipoteză: pulberea fină are un punct de topire mai jos şi o solubilitate mai mare decît ale aceleiaşi materii cu granule mai mari. Oxidul roş de mercur are solubilitate de 50 mgr. la litru la 25°; dacă îl pulberizăm foarte fin, el devine galbăn şi solubilitatea se rîdică la 150 mgr. la litru. Ni găsim, cu aceste chestiuni, într'un domeniu încă puţin cunoscut atît experimental, cît şi teoretic. De aceea, trimetem pe cetitor la literatura originală[4].

---

[1] Pag. 102 (*n. a.*); în ediţia de faţă, pag. 123 (*n. ed.*).

[2] Pag. 102.

[3] Vezi şi P. Bogdan, Annales scientifiques de l'Université de Jassy, tome IX (1915).

[4] Vezi McLewis, *Traité de Chimie physique*, vol. 1, pag. 372, 388 (1920); Tome II, pag. 268 (1921). Sînt redate diferitele teorii, între care şi a lui Langmuir. De asemenea, H. Vigneron, *Précis de Chimie physique*, pag. 94 (1924).

X

FENOMENELE DE DIFUZIUNE

Dacă peste o soluţie a unei substanţe punem dizolvant curat, substanţa dizolvită se mişcă de la soluţie spre dizolvant. Fenomenul acesta numit difuziune are loc ori de cîte ori vin în atingere soluţii de concentrări deosebite ale unei substanţe într'un lichid şi anume totdeauna substanţa dizolvită merge de la locul cu concentrare mai mare, către locuri cu concentrare mai mică. Mişcarea aceasta trebue să fie pricinuită de o putere, a cărei mărime Berthollet[1] o admitea proporţională cu căderea de concentrare pe unitate de lungime. Fenomenul difuziunei în apă (hidrodifuziune) fu studiat în 1815 de Parrot, apoi prin 1855 de Fick[2], atît din punct de vedere teoretic, cît şi experimental. Fick stabili legea fenomenului, care e analogă aceleia stabilite de Fourier pentru transportul de căldură, în problema zidului (problema plăcii). Cantitatea de substanţă în difuziune merge toată de la planul A la B fără să se piardă nimic lateral, întocmai ca în cazul transportului de căldură (fig. 43).

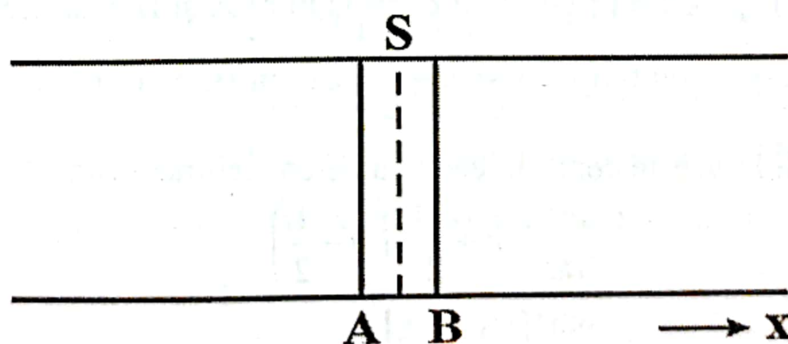


Fig. 43

[1] *Essai de statique chimique*, Paris (1803).
[2] Poggendorf Annalen 94, pag. 59 (1855).

Dacă concentrarea soluţiei scade de la A la B cu cantitatea *dc* pentru lungimea *dx* şi dacă *S* e secţiunea tubului, cantitatea de substanţă *dQ*, care trece printr'o secţiune *S* în timpul *dt*, este dată, după Fick, de relaţiunea

$$dQ = -D\frac{dc}{dx}Sdt$$

În această expresiune, *D* este o constantă, numită coeficient de difuziune, care reprezintă cantitatea de substanţă care trece cînd $S = 1$, $dt = 1$ şi $-\frac{dc}{dx} = 1$.

În 1861, Graham întreprinde o serie de cercetări experimentale, cari îi arată că substanţele se mişcă în fenomenul difuziunii cu repegiuni foarte variate şi în orice caz foarte mici. O teorie a fenomenului din punct de vedere al teoriei soluţiilor a dat-o întîi Nernst[1]. Fenomenul difuziunei se asamănă cu al expansiunei gazurilor. Pe cînd însă ultimul se face foarte răpede, difuziunea are loc foarte încet, ceea ce dovedeşte că la mişcarea substanţelor dizolvite se opun rezistenţe de frecare foarte mari. Mişcarea devine uniformă din moment ce puterea *F*, care comunică particulelor repegiunea de difuziune *v*, este egalată de rezistenţa de frecare. Această rezistenţă de frecare este proporţională cu repegiunea *v*; în cazul mişcării uniforme a particulelor avem

$$F = Pv$$

Se vede îndată însămnătatea lui *P*; cînd $v = 1$, avem $F = P$, adică coeficientul *P* reprezintă puterea care ar comunica particulelor repegiunea 1; *P* se numeşte rezistenţă de frecare. Valoarea lui *F* se poate calcula. În figura precedentă, ni închipuim $S = 1$ şi $AB = 1$; volumul cuprins între A şi B este deci 1 cmc. Fie $n + \frac{1}{2}$ concentrarea soluţiei în A şi $n - \frac{1}{2}$ cea din B, concentrări exprimate în mol. gr. la litru. În aceste condiţii, căderea de concentrare este

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{n + \frac{1}{2} - \left(n - \frac{1}{2}\right)}{1} = 1 \qquad (1)$$

În planul A, particulele sînt animate spre dreapta de o presiune osmotică dată de

[1] Zeitschrift für Physikalische Chemie 2, 613 (1888).

$$p_1V = \left(n + \frac{1}{2}\right)RT \tag{2}$$

dar în acelaşi timp o altă presiune osmotică p_2 le mînă spre stînga pe cele din B; valoarea lui p_2 este dată de

$$p_2V = \left(n - \frac{1}{2}\right)RT \tag{3}$$

Toate particulele dintre A şi B sînt deci supuse unei presiuni $p = p_1 - p_2$, dată de

$$pV = (p_1 - p_2)V = RT \tag{4}$$

Luînd ca unităţi gr. şi cm., avem $V = 1000$, deoarece concentrările $n + \frac{1}{2}$ şi $n - \frac{1}{2}$ le-am raportat la litru; cu aceste unităţi, valoarea lui R devine

$$R = \frac{p_0V_0}{273} = 84688\,\frac{\text{gr}}{\text{cm}}$$

şi la $T = 273$ avem deci

$$1000p = 84688 \cdot 273$$

ceea ce dă la $T = 273$ sau $t = 0^0$, $p = 23120$ gr. sau $p = 23{,}12$ kgr. La temperatura t avem atunci

$$p = 23{,}12(1 + \alpha t)\ \text{kgr.}$$

Această presiune se exercită asupra tuturor moleculelor din volumul $AB = 1$ cmc. În termen mediu, în S avem concentrarea n mol. gr. în litru şi deci $n/1000$ în cmc. Puterea exercitată atunci asupra unei mol. gr. este

$$F = \frac{p}{\frac{n}{1000}} = \frac{23{,}12(1 + \alpha t)1000}{n}\ \text{kgr.}$$

Introducînd valoarea aceasta în (1), avem

$$nv = \frac{23,12(1+\alpha t)1000}{p} \qquad (5)$$

Dar v fiind repegiunea unei particule, vor trece pe secundă prin cmp. de secţiune toate particulele cuprinse în volumul V, adică $Vn/1000$ mol. gr. Expresiunea (5) reprezintă deci coeficientul de difuziune D, exprimat în mol. mgr. pe secundă, căci S = 1 şi $-\frac{dc}{dx}=1$. Dacă raportăm, cum este obiceiul, coeficientul de difuziune D la zi $= 8,46 \cdot 10^4 =$ sec, avem

$$D = 8,64 \cdot 10^4 \cdot nv = \frac{8,64 \cdot 23,12 \cdot 10^7 (1+\alpha t)}{p}$$

sau rotund

$$D = \frac{2,05}{p}(1+\alpha t)10^9 \qquad (6)$$

Formula aceasta arată că, determinînd pe D la o temperatură t, putem calcula şi valoarea lui p, adică puterea în kgr. care lucrînd asupra unei mol. gr., i-ar da repegiunea de 1 cm. pe sec. Din valorile obţinute de Graham pentru D, Nernst calculează valorile lui p din alăturatul tablou:

Substanţă	Pond mol. M	p în kgr.	$p/\sqrt{M}$
Uree	60	$2500 \cdot 10^6$	$3,23 \cdot 10^8$
Clorhidrat	165	$3800 \cdot 10^6$	$2,96 \cdot 10^8$
Manită	182	$5500 \cdot 10^6$	$4,08 \cdot 10^8$
Zaharoză	342	$6700 \cdot 10^6$	$3,62 \cdot 10^8$

Euler a constatat că raportul

$$\frac{p}{\sqrt{M}} = K = 3,5 \cdot 10^9 \qquad (7)$$

este o cantitate constantă K. Se vede atunci că din determinările coeficientului de difuziune D putem determina valoarea lui p şi cu ajutorul relaţiei lui Euler putem avea indicaţii asupra pondului molecular al substanţei. Riecke a dedus

teoretic relaţiunea care trebue să existe între coeficientul de difuziune D şi pondul molecular. El găseşte

$$D=\frac{K_1}{\sqrt{M}} \tag{8}$$

Ţinînd samă de (6), se vede că vom putea avea

$$p=K\sqrt{M}$$

Expunînd demonstraţia lui Einstein[1], am găsit pentru particule mari, cărora le putem atribui forma sferică, relaţia

$$D=\frac{RT}{6\pi Naz} \tag{9}$$

unde a = raza sferei şi z = vîscozitatea mediului. Să numim cu V volumul specific al substanţei dizolvite. Putem pune

$$MV=N\frac{4}{3}\pi a^3 \tag{10}$$

Eliminarea lui a între (9) şi (10) dă

$$M=\frac{R^3}{152\pi^2 N^2}\left(\frac{T}{zD}\right)^3\frac{1}{V}$$

relaţiune care permite calculul pondului molecular M din coeficienţii de difuziune. Dăm cîteva date numerice, după R. O. Herzog.

	D la 20°	V	M calculat	M
Arabinoză	0,540	0,618	120	160
Zaharoză	0,382	0,630	332	342
Lactoză	0,377	0,656	331	242
Maltoză	0,373	0,667	336	342
Rafinoză (anhidră)	0,316	0,666	553	504
Albumină din ou	0,059	0,777	73000	-

Cu difusiunea electrolitelor ni vom ocupa mai tîrziu, în *Electrochimie*.

[1] *Teoria cinetică*, pag. 122.

XI
COLOIDE

Cu ocaziunea studiilor experimentale asupra difuziunei, Graham a făcut şi următoarele constatări:

1. Supunînd la dializă prin membrane animale soluții de diferite substanțe, unele din substanțele dizolvite treceau prin membrana ab a dializorului, pe cînd altele nu treceau (fig. 44). Din acest punct de vedere, el grupează substanțele în două grupe mari:

a. acele cari trec la dializă prin membrană pot cristaliza; Graham le-a numit cristaloide: NaCl, SO_4Cu, KCl etc.

b. acele cari nu trec fură numite de dînsul coloide, de la colle, numele cleiului; această substanță nu poate nici ea să treacă prin membrană. În grupa aceasta avem: cleiul, albumina, caramelul.

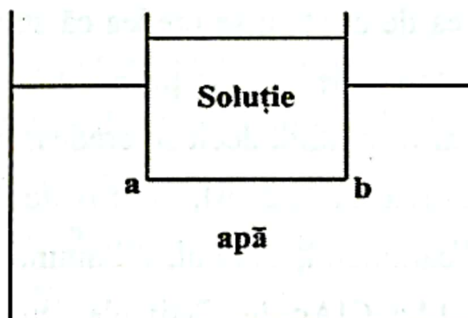


Fig. 44

Deosebirile acestea le-a considerat Graham aşa de fundamentale, încît le numeşte "două lumi deosebite ale materiei". Aceste două stări se deosebesc nu numai prin proprietăţile lor deosebite în ce priveşte dializa. Graham mai constată că repegiunea de difuziune a coloidelor este foarte mică în comparaţie cu a cristaloidelor, cum se vede din următorul tablou, în care sînt date timpurile trebuitoare ca substanțele indicate în el să străbată aceeaşi

distanţă. Timpul trebuitor acidului clorhidric ca să străbată distanţa a fost luat ca unitate.

Cristaloide		Coloide	
HCl	1	Albumina	49
NaCl	2,33	Caramelul	98
SO_4Mg	7		
Zaharoză	7		

Graham a conchis că la coloide rezistenţele de frecare sînt cu mult mai mari decît la cristaloide şi că deci particulele de coloid trebue să fie şi ele mari, să aibă pond molecular mare, în comparaţie cu cristaloidele. Pondul molecular fiind mare, concentrările sînt mici şi mici sînt şi căderile de concentrare, ceea ce arată că puterea care mînă particulele dă repegiuni mici de difuziune. Pondul molecular mare al coloidelor se vede şi din faptul că putem neutraliza o cantitate mare de acid gumic, $C_{12}H_{11}O_{11}$, cu o cantitate foarte mică de KOH ori NaOH.

Pe vremea lui Graham, se credea că starea ce o îmbracă substanţele de obiceiu în natură este acea de cristali; se credea că starea coloidală este ceva excepţional. Numeroase fapte de observaţie au arătat mai tîrziu că starea coloidală este cu mult mai răspîndită decît se credea. Între coloide, numărăm acum: acidul silicic, hidroxidul de Al, hidroxidul de Fe,...; amidonul, dextrina, guma arabică, caramelul, taninul, albumina, cleiul,.... Avem apoi sulfuri, ca cea de As, etc. IAg, ClAg; în sfîrşit, elemente coloidale: Pt, Ag, Au, Se etc.

Soluţiile de coloide au fost cercetate cu toate mijloacele pe cari ni le pune la îndămînă ştiinţa modernă. Vom da, în cele ce urmează, rezultatele acestor cercetări.

Sisteme disperse

Înainte de aceasta, ţinem să adăugăm că soluţiile coloidale alcătuesc un

caz particular al unui fenomen mai general, care priveşte dispersiunea unei substanţe într'un mediu oarecare. Putem avea materie fin divizată şi împrăştietă:

1. în gazuri. Suspensiunile de particule de apă lichidă în aer alcătuesc nourii, negurile. Cînd particulele suspendate în aer sînt solide, avem colbul (praful), fumul etc.

2. în lichide. Corpul împrăştiet este un gaz: spuma; particulele suspendate sînt picături lichide: emulsii; cînd sînt suspendate particule solide, avem suspensiunile. Cînd suspensiunile dau un lichid clar, avem soluţii coloidale.

3. în solide. Cînd corpul dispersat într'un solid este un gaz, avem zgura ori scoriile. Se admite că apa din unele cristale ar fi dispersată în mediul solid (incluziuni). Se vorbeşte de apă în stare coloidală în acest caz. În sfîrşit, putem avea în steclele colorate un solid răspîndit în alt solid; se zice că avem un solid în stare coloidală, înecat în masa altui solid. În cele ce urmează, avem în vedere mai ales coloidele într'un mediu lichid. Adăugăm că unii autori aplică numirea de coloid, în genere, la orice sistem de materie împrăştiată într'un mediu oarecare.

Metodele de preparare

Soluţiile coloidale pot fi preparate prin metode aşa de diferite şi corpurile cari îmbracă starea de coloid sînt aşa de numeroase, încît s'a zis, cu drept cuvînt, că toate substanţele pot fi aduse în stare coloidală, adică în una din stările descrise la 1, 2 ori 3 mai sus. Vom descrie numai metodele principale de preparare a lor.

1. Metoda de înlocuire a dizolvantului. De exemplu, dizolvim o gumă ori o răşină în alcool şi se adaugă această soluţie la o cantitate mare de apă. În felul acesta a preparat Perrin suspensiunile ori emulsiunile lui. Invers, o soluţie de gelatină în apă care ferbe, fiind vărsată în alcool, dă o emulsiune stabilă.

2. Metode de reducere. Se obţin prin metodele acestea soluţii coloidale de metale. Se dizolvă sărurile metalice şi facem să lucreze asupra lor reducători, ca H_2, CO, hidrazina, aldehida formică. Se obţin aşa mai ales soluţii coloidale de Pt, Au, Ag.

3. Metoda lui Bredig. Lăsăm să se producă arcul voltaic între doi electrozi ţinuţi într'un lichid răcit. Vaporii de metal se împrăştie în lichid, dînd soluţie coloidală. Aşa se obţin soluţii coloidale de Pt, Au, Ag etc. Th. Svedberg a modificat metoda, perfecţionînd-o. Întrebuinţarea curentului alternativ şi a temperaturilor joase a făcut posibilă trecerea în stare coloidală a metalelor alcaline.
4. Prin dializă. Soluţiile de $FeCl_3$ în apă sînt hidrolizate. La dializă trece HCl şi rămîne soluţia de hidroxid feric coloidal.
5. Reacţii directe. Tratînd iodura, bromura ori clorura unor baze organice[1] cu $AgNO_3$, se obţin soluţii coloidale de AgI, AgBr ori AgCl. Cu H_2O_2 turnat în soluţie de SO_4Fe, obţinem hidroxid feric coloidal.

Observăm că, afară de metodele electrice, celelalte metode dau coloide, din cari mai niciodată nu putem îndepărta cu totul electrolitele.

Metodele ultramicroscopului şi a ultrafiltrării au fost întrebuinţate şi la studiul coloidelor. Tot capitolul relativ la mişcarea browniană[2] priveşte şi coloidele. Se arată aşa că între suspensiuni, emulsiuni şi soluţii coloidale, deosebirea provine mai ales de la mărimea granulelor.

Soluţiile coloidale apar transparente, ca şi soluţiile obicinuite. Dacă le privim la ultramicroscop, particulele lor reflectează lumina lateral şi această lumină este polarizată (fenomen Tyndall). Particulele mai mari devin vizibile în acest fel; cînd sînt foarte mici, se observă numai o dîră luminoasă. Se zice că mediile cari nu dau nici o urmă luminoasă sînt vide din punct de vedere optic. Particulele soluţiilor coloidale arată mişcarea browniană, care e cu atît mai intensă cu cît particula este mai mică[3].

Presiunea osmotică

Faptul că soluţiile coloidale prezintă o difuziune dovedeşte că ele au o presiune osmotică. De fapt, Pfeffer a putut măsura cu osmometrul lui valorile presiunei osmotice la cîteva soluţii coloidale la 15°C. Dăm mai jos, pentru guma arabică, cîteva valori însoţite de valoarea *M* a pondului molecular, calculat din presiunea osmotică a soluţiilor de gumă şi a soluţiei de zaharoză.

---

[1] Metiltribenzilamoniu.
[2] *Teoria cinetică*, pag. 104-124.
[3] *Teoria cinetică*, pag. 104-124.

Concentrare	Gumă arabică	Zaharoză	*M*
1%	69 cm Hg	51,8 cm Hg	2570
6%	25,9 cm Hg	310,8 cm Hg	4110
14%	70,0 cm Hg	725,2 cm Hg	3540
18%	119,2 cm Hg	932,4 cm Hg	2680

Valoarea lui *M* se calculează din relaţia:

M x pres. osm. a gumei = 342 x pres. osm. zaharoză

valabilă pentru aceeaşi concentrare procentică. Tot din datele lui Pfeffer, avem

	Membrana	Conc.	Temp.	Pres. osm. cm. Hg	*M*
Dextrin	Ferocianură de Cu	1%	16°	16,6	1080
Conglutin	Fosfat de Ca	2%	16°	3,8	9500
Cleiu	Ferocianură de Cu	6%	23,3°	23,7	4900
Cleiu	Pergament	6%	23,3°	23,3	5200

Întrebuinţînd hîrtia de pergament ca membrană semipermeabilă, Linaberger constată că o soluţie de acid wolframic (H_2WO_4), care avea 24,67 gr. la litru, arată la 17° o presiune osmotică de 25,2 cm. Hg, de unde se calculează *M* = 1700, pe cînd formulei H_2WO_4 îi revine 1750.

Metoda determinării pondului molecular din presiunea osmotică a coloidelor este cea mai sigură metodă, cînd se întrebuinţază ca părete semipermeabil hîrtia de pergament. Am văzut într-adevăr că este imposibil aproape de a îndepărta impurităţile electrolitice din coloide. Aceste impurităţi trec însă prin hîrtia de pergament, aşa că presiunea osmotică măsurată caracterizază numai coloidul.

Metoda crioscopică

Pentru completare, dăm cîteva date deduse din date crioscopice. Scoborîrile punctului de solidificare sînt extrem de mici şi încă nu ştim cît din

acestea trebue atribuit coloidului şi cît cristaloidului, conţinut ca impuritate. După Sabanejeff şi Alexandrow, la albumină avem:

gr. albumină în 100 gr. apă	ΔT	M
14,5	0,02	14000
26,1	0,037	13000
44,5	0,060	14000

Numerele din coloana ultimă reprezintă valori minime, căci în ΔT intră şi efectul electrolitelor. Din scoborîrea punctului de congelare, s'au mai obţinut valorile următoare:

	M
Cauciuc în benzol	6500
Tanin în acid acetic	1100
Inulin	2200
Maltodextrină	965
Amidon	ca. 25000
Gumă arabică	1800
Caramel	1700
Hidroxid de Fe, $Fe(OH)_3$	6000
Glicogen	>140000
Acid silicic	cel puţin 49000

Am văzut, în capitolul precedent, că putem determina M din valorile coeficientului de difuziune D. Întrebuinţînd formula lui Riecke,

$$\frac{K}{D} = \sqrt{M}$$

şi luînd pentru K valoarea de 59,2 (dată de experienţele lui Thoverts), Herzog găsi

	M
Ovalbumină	17000
Ovomukoid	30000
Pepsină	13000
Inversină	54000
Emulsină	45000

În acord cu cele de mai sus, adăogăm constatarea lui Tammann, că tensiunea de vapori a apei este foarte puţin scoborîtă prin adăogare de cantităţi, chiar mari, de gelatină sau gumă arabică.

Proprietăţi optice

Soluţiile de coloide, ca şi suspensiunile, reflectează lateral lumina polarizată (fenomenul Tyndall). Un mediu care nu reflectează deloc lumină laterală se numeşte optic vid. Am descris în teoria cinetică ultramicroscopul şi ultrafiltrul şi am arătat cum putem obţine valorile mărimei granulelor. Particulele cari se văd la ultramicroscop se numesc submicroni, cele cari nu se văd direct, dar se trădează prin lumina reflectată de dînsele sînt amicroni. Particulele de amicroni hrănite cu soluţii de aur ori argint cărora li se adaogă substanţe reducătoare lucrează ca centre peste cari se depun metalele şi devin vizibile şi ele. Atunci le putem număra.

O metodă minunată de cercetare e acea a lui Debye şi Scherrer, cu razele X. Vom descrie-o mai tîrziu. Cu ajutorul ei s'au putut constata următoarele:

a. Soluţiile metalice coloidale cuprind granule alcătuite din mici cristali, ale căror reţele moleculare sînt identice cu acelea de la cristalii mari;

b. Soluţii vechi de acid silicic coloidal arată început de structură cristalină; particulele cu timpul trec în stare de microcristali.

c. Coloidele organice tipice – albumină, celuloză, amidon, au structură amorfă.

Literatura în privinţa coloidelor este foarte bogată. Importanţa

studiului coloidelor atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic nu o pot arăta mai bine, decît amintind că Faraday Society a convocat în 1913 un congres, în scopul unic al unei discuţiuni[1] cu privire la "Viscositatea coloidelor". Tocmai din cauza acestei bogăţii de date, va trebui să ne mărginim numai la expunerea cîtorva capitole, cari interesează mai de aproape studiul coloidelor. Ni vom ocupa deci de schimbările de stare ale coloidelor, de proprietăţile lor electrice şi de precipitarea lor.

Schimbările de stare ale coloidelor

O soluţie coloidală trebue să ne-o închipuim ca formată din particule de diferite mărimi, pe cari le putem separa prin ultrafiltrare, întrebuinţînd filtre cu pori de diferite mărimi. Numărul de particule pe cmc., destul de constant în interiorul soluţiei, suferă schimbări la suprafeţele de separare de aer, de păreţii vaselor, aşa încît distribuirea nu este complet uniformă. Multe din proprietăţile soluţiilor coloidale atîrnă de mărimea particulelor, de forma lor şi de concentrarea lor pe cmc. Aşa viscozitatea, coloarea etc. variază cu aceste variabile şi ceea ce măsurăm noi este în definitiv o valoare mijlocie. Dacă ţinem samă că particulele de coloid veşnic se mişcă şi că deci se pot lovi între dînsele, înţălegem uşor că în interiorul unei soluţii coloidale avem necontenit variaţii, cari au făcut pe Graham să exclame că în stare coloidală nu domneşte "niciodată linişte". La cauzele de mai sus se adaugă şi posibilitatea ca unele particule de coloid să-şi adauge molecule de dizolvant.

Unele soluţii coloidale în apă, cu timpul, depun o parte din substanţa dizolvită sub forma unui precipitat gelatinos. Se zice că ele se coagulează. Soluţiile de gelatină, ori agar-agar, trebuesc răcite pentru ca să depună substanţa amorfă gelatinoasă; dacă le încălzim, chiagul format se dizolvă din nou. În cazul din urmă, am avea un echilibru între gelatina solidă şi soluţie, analog cu acel dintre un corp solid şi soluţia saturată, pe cînd la coloidele cari trec în stare solidă amorfă cu timpul, am avea o stare de nestabilitate, ca la soluţiile suprasaturate.

---

[1] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässiglen Dimensionen*, pag. 67 (1915).

Hardy a arătat că, la microscop, gelatina separată se arată ca formată dintr'un ţăsut fin; scheletul, format din coloid, care ţine dizolvită o anumită cantitate de apă, cuprinde în spaţiile libere soluţie de coloid. În soluţia de coloid avem particule împrăştiete în mediul lichid; în substanţa amorfă gelatinoasă am avea din contra un lichid dispersat în corpul solid. Lichidul şi solidul din gelatină sînt legate prin puteri capilare (puteri moleculare). Prin încălzire, apa se poate evapora uneori uşor, alteori mai greu. Precipitatul gelatinos poate fi uneori readus în soluţie, prin adăogare de apă (cleiul, gelatina) alteori nu (ac. silicic). Dizolvirea este însoţită de adsorbire, coagularea de dezvoltare de căldură.

Pentru uşurarea limbagiului, vom întrebuinţa pentru precipitatul gelatinos expresiunea de gel. Cînd se separă din apă, îl vom numi hidrogel, din alcool alcogel etc.; cînd coloidul e în soluţie, îl vom numi sol[1] şi vom avea aşa hidrosol, alcosol etc.

1. Un hidrogel este ceva intermediar între corpurile solide şi lichide. Pe de o parte are o frecare internă, ca şi corpurile solide; de asemenea, are energie de formă. În acelaşi timp, are proprietăţi de corp lichid. După Graham şi Voigtländer, el poate dizolvi cristaloide, cari difuzază prin gel cu aceeaşi repegiune ca în apa lichidă.

Sărurile dizolvite păstrează aceeaşi conductibilitate electrică ca în apa curată şi după Reformatsky repegiunea de saponificare a acetatului de metil în hidrogel, sub influenţa acizilor, este tot aşa de mare ca în apa curată. Din această cauză, soluţiile în hidrogeluri pot înlocui uneori în practică soluţiile apoase. Aşa în locul soluţiilor din elementele galvanice se pot pune soluţii gelatinate, cari permit să transportăm uşor elementele galvanice (elemente uscate). Nobel a gelatinat nitroceluloza cu nitroglicerină. Plăcile fotografice se pregătesc în procedeul "uscat", acoperindu-le cu o soluţie gelatinată ori emulsiune gelatinată de substanţă sensibilă.

2. Dacă cristaloidele difuzază liber prin hidrogel, din contra, coloidele de obiceiu nu mai pot difuza. Se explică acest fapt prin aceea că ochiurile ţăsutului din hidrogel sînt prea fine pentru a putea lăsa să treacă particula de coloid şi din contra, prea mari pentru moleculele de cristaloid. Această împrejurare explică întrebuinţarea gelatinei la ultrafiltrele lui Bechhold. Membranele animale întrebuinţate la dializă, hîrtia de pergament etc. au

[1] Nernst întrebuinţează în chip deosebit expresiunile acestea, pag. 492 (1921).

proprietățile hidrogelelor și de aceea lasă să treacă cristaloidele, dar nu și coloidele prin porii lor.

Soluțiile coloidale în cîmp electric

Într'un tub se pune o suspensiune; la un capăt, punem o diafragmă poroasă sau un sistem de tuburi capilare. Într'un cîmp electric de direcție potrivită, se constată că dizolvantul singur trece prin porii diafragmei ori prin tuburile capilare, pe cînd solidul suspensiunei rămîne. Fenomenul observat întîi de Reuss în 1808, fu studiat de Wiedemann. El fu numit electroendosmoză. Perrin a făcut și el numeroase studii.

Mult mai important e fenomenul contrar, observat întîi de Quincke și Helmholtz la suspensiuni. Particulele acestora se mişcă prin lichid sub influența unui cîmp electric. Fenomenul fu numit cataforeză și fu observat de mulți experimentatori și la coloide (Hardy, Linder și Picton, Coehn, Lottermoser). Unele coloide, ca $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Zr(OH)_4$ etc. merg la polul negativ, ceea ce dovedește că granulele lor sînt încărcate pozitiv. Altele ca Pt, Au, Se, sulfurele de As, de Sb, acidul silicic etc. sînt încărcate negativ. Albumina, din acest punct de vedere, poate avea electricitate pozitivă sau negativă, după mediul în care se găsește. În soluție acidă merge spre catodă, în soluție alcalină spre anodă. Fenomenul cataforezei dovedește că particulele de coloide au o masă electrică. Această împrejurare ajută la înțălegerea a numeroase fenomene, observate la coloide. Le vom trece pe rînd în revistă.

În primul loc, coloidele trebue să aibă conductibilități electrice specifice proprii, ale căror valori nu-s bine cunoscute, din cauza impurităților electrolite. Sub influența forțelor electrice, ele trebue să prezinte anumite repegiuni de transport.

Stabilitatea coloidelor

Sub influența forțelor moleculare, granulele de coloide caută să se aglomereze și să se coaguleze. Această tendință este contrariată de respingerile granulelor încărcate cu același fel de electricitate, așa încît faptul că granulele sînt încărcate electric ajută la stabilitatea soluțiilor coloidale.

Acțiunea unui coloid asupra altuia

Dacă la o soluție coloidală adăogăm un alt coloid, ale cărui granule au electricitate de nume contrar aceleia a granulelor primului coloid,

electricitățile de nume contrar se vor neutraliza în parte sau total și primul coloid va putea să se precipite. În felul acesta, se înțălege regula lui Picton și Linder, că acele coloide se precipită unul pe altul, cari în cîmpul electric se mişcă în direcții contrare. Chestiunea fu urmărită de Biltz, care a constatat că pentru precipitarea unui coloid prin altul există o cantitate optimă. Se vede uşor acest lucru din tabloul următor, datorat lui Biltz, în care se arată acțiunea unei soluții de hidroxid de zircon asupra unei soluții de aur coloidal (conc. 1,4 mgr. Au în 10 cmc.) La 10 cmc. soluție de aur coloidal adăogă cîte 5 cmc. de soluție de $Zr(OH)_4$. Observă că

16,2 mgr. ZrO_2	Nu-i precipitare de Au
3,2 mgr. ZrO_2	Nu-i precipitare de Au
1,9 mgr. ZrO_2	Cîțiva fulgi
1,6 mgr. ZrO_2	Precipitare completă
0,65 mgr. ZrO_2	Foarte mici fulgi
0,32 mgr. ZrO_2	Foarte mici fulgi
0,065 mgr. ZrO_2	Nu-i precipitare

Cantitatea de 1,4 mgr. Au coloidal este precipitată încă de

4 mgr. CeO_2 coloidal
3 mgr. Fe_2O_3 coloidal
2,5 mgr. ThO_2 coloidal
0,3 mgr. Cr_2O_3 coloidal
0,1 mgr. Al_2O_3 coloidal

Tot aşa, 28 mgr. Sb_2S_3 coloidală sînt complet precipitate de

32 mgr. Fe_2O_3 coloidal
20 mgr. ThO_2 coloidal
11 mgr. ZrO_2 coloidal
3 mgr. Cr_2O_3 coloidal
2 mgr. Al_2O_3 coloidal

sau 24 mgr. As_2S_3 coloidală de către

13 mgr. Fe_2O_3 coloidal
6 mgr. ThO_2 coloidal
4 mgr. CeO_2 coloidal
0,5 mgr. Cr_2O_3 coloidal
2,0 mgr. Al_2O_3 coloidal

Coloide protectoare

Un coloid puţin sensibil la acţiuni de precipitare, adăogat la altul mai sensibil, poate să înconjoare granulele celui de-al doilea, fiind adsorbit de dînsul şi astfel să-l facă mai puţin sensibil la acţiunile de precipitare. Aşa, de exemplu, gelatina apără Au coloidal de precipitare. Acestea-s coloidele protectoare. În această categorie, pe lîngă gelatină, mai putem cita guma arabică şi soponul.

Precipitarea coloidelor cu electrolite

Cînd la soluţia unui coloid adăogăm un electrolit, granulele de coloid vor putea adsorbi în chip selectiv ionii încărcaţi cu electricitate de nume contrar celei de pe granule. În modul acesta, masa electrică de pe granule va fi parţial sau total neutralizată şi granulele aglomerîndu-se vor putea da precipitat.

Graham a observat precipitarea cu săruri. În 1882, Schulze a studiat fenomenul din următorul punct de vedere: el determina concentrarea de electrolit care trebuia adăugată la soluţii coloidale de sulfură de As, pentru ca să determine început de precipitare. Schulze a constatat că, la precipitarea sulfurei de arsenic, anionul electrolitului nu joacă nici un rol. Precipitarea atîrnă numai de cation şi valenţa metalului joacă un rol hotărîtor. Trebue adăogate cantităţi mici de cation al unui metal trivalent, pentru a produce tulburarea soluţiei. În acelaşi scop, trebue adăogată cantitate mai mare de sare de metal bivalent şi cantităţi şi mai mari de sare de metal monovalent. Aceste cantităţi stau între dînsele în raportul

1	30	1650
metal trivalent	metal bivalent	metal monovalent

Prost a constatat acelaşi lucru la precipitarea hidrosolului de SCd; Picton şi Linder la hidrosol de Sb_3S_3. Aceşti din urmă au constatat chiar că o parte din electrolit era adsorbită de gelul precipitat. Teoria fenomenului fu dată de Whetham. O redăm după Hamburger[1]. Pentru precipitarea coloidului, este nevoe de o cantitate minimă de electricitate, care trebue să se depue pe o particulă de coloid. Această cantitate de electricitate este acea ce corespunde cationului metalului trivalent. Cu o cantitate mai mică, precipitarea nu poate avea loc. Pentru precipitare este deci nevoe ca o particulă de coloid să adsoarbă 1 ion trivalent, $1\frac{1}{2}$ ion bivalent ori 3 ioni monovalenţi.

Probabilitatea ca un ion trivalent să lovească o particulă de coloid este proporţională concentrării c a sării şi este dată de Ac. Acest product este totdeauna mai mic decît 1, căci dacă am avea $Ac = 1$, probabilitatea fenomenului s'ar transforma în siguranţă. Pentru ca doi ioni bivalenţi să lovească în acelaşi timp particula, probabilitatea este $(Ac)^2$, iar pentru lovirea în acelaşi timp a particulei de 3 cationi monovalenţi, probabilitatea este $(Ac)^3$. Cînd începutul de precipitare are loc, cele 3 probabilităţi sînt egale şi deci vom avea

$$Ac_3 = (Ac_2)^{3/2} = (Ac_1)^3 = B$$

unde B e o constantă. Se vede atunci că

$$c_3 = \frac{B}{A}; \quad c_2 = \frac{B^{2/3}}{A} \text{ şi } c_1 = \frac{B^{1/3}}{A}$$

de unde

$$c_3 : c_2 : c_1 = B : B^{2/3} : B^{1/3}$$

Admiterea aceleiaşi constante A în cele trei cazuri nu corespunde decît în chip aproximativ realităţii. Experimental se găseşte că

$$\frac{c_1}{c_3} = 1650 = \frac{B^{1/3}}{B} = B^{-2/3}$$

De aici, se calculează $B = 0,00001492$. Atunci raportul

$$\frac{c_3}{c_2} = \frac{B}{B^{2/3}} = \frac{1}{40}$$

[1] *Osmoticher Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften*, vol. 3, pag. 192 (1904).

Cantitatea de cation bivalent trebue să fie cam de 40 de ori mai mare decît a ionului trivalent. Observaţia dă, cum am văzut, $c_2 = 30c_3$. Sulfura de Sb coloidală merge la polul pozitiv; particulele sînt negative.

Hardy a studiat precipitarea oxizilor coloidali $Fe(OH)_3$, acid silicic etc., cari merg la polul negativ (granule pozitive). În conformitate cu teoria dezvoltată mai sus, rolul hotărîtor în precipitare îl joacă acum anionul electrolitului. Trebue cantitate mai mare de anion monovalent decît bivalent pentru precipitare şi cantitatea cea mai mică e de sare cu anion trivalent. Albumina fiind încărcată deosebit, după cum se găseşte în soluţie acidă (granule pozitive) ori bazică (granule negative), se vede că precipitarea ei alcătueşte un fenomen mai complicat.

Nu numai coloidele, ci şi suspensiunile sînt precipitate de electrolite. În felul acesta explică Spring formarea deltelor, cînd apa tulbure a rîurilor dă în apa sărată (cu electroliţi) a mărilor. În precipitarea coloidelor, avem fenomenul de aglomerare: particule mici se unesc pentru a da părţi din ce în ce mai mari. Fenomenul invers, cînd plecăm de la aglomerări mari de molecule şi trecem la sisteme cu particule mici împrăştiete se numeşte peptizare, căci aminteşte fragmentările materiilor albuminoide. Aşa gelatina uşurează pulberizarea metalelor ductile; cerneala metalică se face prin sfarmare fină în prezenţa mierei. Apa adsorbită de tanin îl peptizază. Acetatul de amil dă cu piroxilina soluţie coloidală. Soluţiile de cauciuc în lichide organice sînt coloidale.

Uneori e nevoe de două lichide pentru a peptiza unele substanţe: nitraţii de celuloză se peptizază mai uşor de un amestic de alcool şi eter, gelatina de apă + alcool ori apă + acetonă, caseina în amestic de piridină şi apă. Adăogarea unui alt neelectrolit uşurînd peptizarea, arată că neelectrolitul joacă rol de protector al coloidului. Aşa zaharoza împiedică precipitarea ClAg coloidală, a CrO_4Ag_2, a silicatului de calciu. Peptizarea se poate face şi sub influenţa unor ioni, cari adsorbiţi de granule le comunică mase electrice. Mulţi oxizi sînt peptizaţi de săruri, dînd sări bazice. Iodura de K în soluţie peptizază gelatina. Coloidele fiind sisteme de particule dispersate într'un mediu oarecare, se vede că orice corp poate îmbrăca starea coloidală.

Cataliza prin coloide. Granulele mici suspendate oferă o suprafaţă foarte mare. În acest caz, ele lucrează catalizînd unele reacţii. Am amintit studiile lui Bredig relative la cataliza discompunerii apei oxigenate prin platina coloidală, precum şi faptul constatat, că unele substanţe în cantităţi foarte mici otrăvesc catalizatorul, nimicindu-i acţiunea.

Aplicaţii ale chimiei coloidale

În chimia analitică. Multe precipitate trec prin filtre şi este nevoe de luat măsuri pentru formarea de granule cît mai mari, cari să nu poată trece prin porii filtrelor. În reacţia pentru aur, numită purpura lui Cassius, avem de-a face cu precipitat compus din două coloide: aur şi acid stanic, cari se adsorb. În perlele de borax, avem de multe ori colori datorite metalului împrăştiet coloidal. Cu Au avem perle de la culoarea roz-roşă, pînă la violet şi albastru, după gradul de dispersitate a aurului redus. Cu Ag se obţin perle de la galbăn la brun, cu platină perle violete. Reacţia se caracterizază prin marea ei sensibilitate. Se pot constata cantităţi pînă la două milionimi dintr'un mgr. În reacţia Ley pentru deosebirea unei probe de miere naturală de alta artificială, joacă rol coloidele. Reducînd soluția de $AgNO_3$ amoniacală cu soluție foarte diluată de miere naturală, se obţine argint coloidal de coloare roş-gălbie, pe cînd cu mierea artificială avem o coloare mai mult verzuie. Avem un grad de dispersitate mai mare a Ag coloidal produs cu mierea naturală, din cauza unor cantităţi foarte mici fie de materii albuminoide, fie de oloiuri eterice.

În fotografie, părţile de ClAg atinse de lumină prezintă colori foarte variate, ceea ce nu se poate împăca cu admiterea formărei unei subcloruri. Lüppo-Cramer a arătat că avem de-a face de fapt cu Ag coloidal de diferite grade de dispersitate în clorura de Ag neredusă. Reinders întări această teorie, lăsînd să cristalizeze o sare halogenată a Ag în prezenţa Ag coloidal. Cristalii adsorb coloidul şi dau colorile observate la plăcile fotografice influențate de lumină. Cristali de aceştia adsorb şi alte coloide, de exemplu coloranţi organici, gelatină, ceea ce dovedeşte că prin cristalizare în prezența coloidelor nu însamnă numaidecît că am purificat substanţa.

În chimia minerală şi organică. Mulţi acizi silicici s'a arătat că sînt sisteme coloidale de diferite grade de dispersitate; tot aşa, acizii stanici. În modificaţiile alotropice de P avem probabil cazuri de coloide, tot aşa la S. În chimia organică, multe mase răşinoase, cleioase, glodoase etc. sînt coloide. În

sinteza cauciucului prin polimerizarea izoprenului, se produce întîi un product dizolvit în stare coloidală în izopren, din care e precipitat cauciucul cu alcool.

Mulţi coloranţi sînt coloide, a căror coloare variază cu gradul de dispersitate. Fermenţii organici sînt în stare coloidală. În lichidele cristaline, în multe cazuri avem de-a face cu sisteme disperse. Paneth a arătat că multe soluţii de substanţe radioactive în apă sînt soluţii coloidale.

În atmosferă avem sisteme disperse. Am citat nourii, negurile. Cînd picăturile cresc, avem ploaia, care deci este un fenomen analog cu coagularea coloidelor. Praful cosmic al lui Arrhenius are dimensiunile particulelor coloidale.

În mineralogie, multe colori ale cristalilor se datoresc unor cantităţi foarte mici de coloid răspîndite în cristal. Cantităţi minimale de Na metalic în cristal de NaCl comunică acestuia coloarea albăstrie. Siedentopf a şi sintetizat asemenea cristali. După mineralogul austriac Cornu, pentru fiecare mineral cristalizat ar putea exista un gel, în care avem particule dispersate. La cuarţ avem opalul; alăturea de götită ar fi un stilpnosiderit; pe lîngă sulfurele colorate ale metalelor grele, avem pe cele foarte dispersate negre, indigo etc.

Sînt serii de minerale cari au la bază SiO_2 şi se prezintă ca minerale deosebite mulţămită gradului de dispersitate. Cristalii de cuarţ sînt alcătuiţi din cristale mici, calcedonia nu mai este microcristalină, hialit amorf cu ceva apă, opalul cu 30-40% apă. Apoi, gelul de acid silicic preparat în laborator. Acestea trebue să arate solubilităţi deosebite în oxizii alcalini, din cauza gradului deosebit de dispersitate. În seria arătată, solubilitatea creşte de la cuarţ la acidul silicic gel.

În sfîrşit, prin acţiunea apei, de multe ori mineralele trec în sisteme disperse, geluri ori amesticuri de geluri. Din feldspat rezultă caolin, din serpentin avem talcul, din ferul oligist se obţine ocrul etc.

În pămîntul arabil, se cunosc coloide şi anume 4 feluri: cele de acid silicic, de hidroxid de Al şi combinaţii cu acidul silicic (argile), hidroxid de fer şi humus. Pămînturile fără coloide nu sînt productive.

Coloidele în biologie. În organisme coloidele sînt aşa de răspîndite şi rolul lor este aşa de hotărîtor, încît un autor declară: toate fenomenele vitale au loc într'un sistem coloidal. Materiile albuminoase aparţin coloidelor tipice. Cînd privim la ultramicroscop plasma incoloră a celulei unei alge, se observă

pe fondul negru numeroase particule, de diferite mărimi, cu mişcări foarte vii. Ele se găsesc în necontenită schimbare, în ce priveşte forma ca şi mărimea lor: granulele se apropie, se resping, trec în aglomerate mai mari, altele dispar complet, dînd imaginea vie a materiei coloidale. Plasma apare ca un amestec de hidrosole şi suspensiuni de grade de dispersitate foarte variate. În afară de granule de albuminoase, avem şi granule de lipoide. Plasma întreagă se poate asamăna cu o gelatină (un gel), avînd atît proprietăţi de corp lichid, cît şi de corp solid. În acest sistem, avem în cantitate mare apa (la algele marine, pînă la 96%). Pe vremuri, se credea că mişcările de apă în organisme ar fi cauzate de diferenţe de presiune osmotică. Este sigur că şi acestea joacă un rol; dar cantitatea de apă şi variaţiile ei sînt hotărîte mai ales de coloidele din plasmă (M. H. Fischer).

Cele mai neînsemnate cauze pot modifica cantitatea de apă reţinută de coloide. Prin adăogare de cantităţi potrivite de electrolite (acizi, săruri, baze) au loc oscilări considerabile în ce priveşte cantităţile de apă. Cînd ne gîndim că fermenţii sînt şi ei coloidali, ni putem închipui ce numeroase şi variate fenomene de cataliză şi de adsorbţie au loc în organisme. În ultimul timp, s'a arătat rolul coloidelor în fecundarea oului, în creşterea oului acestuia fecundat, în contracţia musculară, în secreţiune, formarea de edem, reacţiile de imunitate şi narcoză. Multe coloide anorganice au întrebuinţări terapeutice: sulf coloidal la boli de piele, mercur coloidal la sifilis, argint coloidal la tratamentul antiseptic al rănilor sau al unor boli interne, argintul coloidal la boale de ochi, hidroxidul de paladiu contra îngrăşărei.

Aplicaţii în tehnică. Faţă de răspîndirea coloidelor în natură, putem fi siguri că ele trebue să joace un rol important în multe aplicaţii practice. Fibrele de lînă, bumbac ori matasă constau din geluri animale ori vegetale; coloranţii lor, în bună parte sînt coloide, pielea încălţămintelor este un gel animal; ea este tăbăcită cu coloide, ca taninul. În lemn avem celuloza în diferite forme coloidale. Umflarea lemnului prin absorbire de apă dă puteri aşa de mari, încît vechii egipteni o întrebuinţau la craparea stîncelor. Lemnul este lipit cu cleiu (cuvîntul colle = cleiu a servit să se formeze cel de coloid).

Oţălul este o soluţie solidă coloidală. Hîrtia este făcută din celuloză, cleiul cu care este făcută este coloid şi el. Cerneala e şi ea o suspensie. În lutul

din care se fabrică cărămizile avem coloide. Grafitul coloidal în apă (aquadag al lui Acheson) ori în oloiuri minerale (oildag) servesc ca unsori; ca coloid protector se întrebuinţază taninul.

Metalele coloidale sînt întrebuinţate azi la prepararea firelor metalice ale lămpilor incandescente. Metalele coloidale servesc la colorat stecla, cu aur coloidal avem culoarea roşă ca a rubinului. Coloarea atîrnă de mărimea granulelor. Ag coloidal dă steclei culoare galbenă ori brună, Se roşă sau violetă. Rubinul artificial are un oxid de crom în stare coloidală. În ultramarin cu colori aşa de variate, avem soluţii coloidale de S, iar colorile atîrnă de gradul de dispersitate a granulelor. Artificial putem avea soluţii coloidale de S de diferite colori fie în NaCl topită, în perla de borax, în amoniac lichid, în glicerină etc., ale căror colori variază cu mărimea granulelor de sulf. De asemenea, häuyna, care ca mineral se prezintă cu diferite nuanţe, de la incolor la albastru, are sulf într'un silicat mineral. Coloidele joacă rol în ceramică, ca şi în tencuieli. După Cavazzi, în hidratarea ipsosului s'ar forma întîi un hidrat gelatinos al sulfatului de calciu şi numai în urmă acesta cristalizază parţial.

În metalurgie, coloidele joacă rol chiar în pregătirea materialului. Aşa cu greu se extrage aurul din păturile argiloase. Metalul se găseşte în granule foarte fine, înconjurate de hidroxizii şi silicaţii de Al şi strîns legate de acestea. E nevoe de distrus pătura protectoare complet. La separarea metalelor prin electroliză, cantităţi mici de coloide organice, gelatină, albumină, dextrină, dau un precipitat strălucitor, produs din alipirea de particule aflătoare în stare de mare diviziune. Producerea de oglinzi de argint are aceeaşi cauză.

La metalurgia aliajelor, în special la metalurgia oţălului şi fontei, coloidele joacă un rol precumpănitor. Un aliaj de aceeaşi compoziţie chimică dată de analiză poate prezenta proprietăţi foarte deosebite în legătură cu structura internă a aliajului. Aceste structuri variază cu numeroase cauze exterioare: variaţii de temperatură, călire, diferite tratamente mecanice şi învechire. Se produc aşa tot felul de dispersiuni de C în fer, de la granulele cele mai fine în stare de soluţie solidă, pînă la elemente cristaline relativ mari. Productul este cu atît mai de bună calitate, cu cît materialul este mai dispersat. Produsele rezultate conform cu regula fazelor şi cu noţiunile de soluţii solide

variază deci şi cu mărimea granulelor coloidale[1].

Chimia coloidală mai dă loc la interesante fenomene în domeniul colorărei, tăbăcăriei, a industriei celulozei, cauciucului, soponului etc. În industria zahărului, joacă rol important coloidele la separarea zahărului. Multe melase, deşi au mult zahăr, sînt vîndute spre a servi la îngrăşarea vitelor, din pricină că nu se poate separa zahărul de coloidele ce se găsesc în soluţie. Coloidele joacă rol în fabricarea pînei, în închegarea laptelui, în arta culinară la pregătirea maionezei, de exemplu; de asemenea, în cafea, ceai, vin, bere, petrol, gudron, margarină etc.

Pe lîngă bogata literatură ce o poate găsi lectorul în cărţile citate ale lui Vigneron, Hamburger, Nernst, W. Ostwald, cetitorul poate să se mai adreseze şi la izvoarele următoare[2].

Cu expunerea coloidelor, am terminat a doua parte a cursului de chimie fizicală. Ca şi în teoria cinetică, am căutat şi în acest volum să uşurăm cititorilor, cari nu prea ştiu limbele străine, înţălegerea teoriilor de chimie fizicală, aşa cum le cunoaştem astăzi. De aceea, partea experimentală a fost lăsată în genere pe planul al doilea. Cărţile şi revistele de cari ne-am servit sînt indicate atît în prefaţă, cît şi în corpul cărţii. În special de mare folos ne-a fost *Chimia teoretică* a lui Nernst, pe care o cităm necontenit şi din care am luat multe tabele numerice.

Amintim că Banca Iaşilor a binevoit a ni mai da un ajutor, pentru care exprimăm Direcţiunii călduroasele noastre mulţămiri.

Iunie 1905

---

[1] Detalii în W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, pag. 165 şi următoarele (1915).

[2] A. Müller, *Allgemeine Chemie der Kolloide*, colecţia Bredig; The. Svedberg, *Die Methoden zur Herstellung Kolloider Lösungen*; R. Zsigmondy, *Kolloidchemie* (1920); J. Duclaux, *Les colloïdes* (1920); Arndt, *Die Bedeutung der Kolloide für die Technik*; W. Ostwald, *Manipulations de chimie colloïdale* (1924); Freundlich, *Die Kapillarchemie* (1921); Paul Bary, *Les colloïdes, leurs geleés et leur solutions* (1921, 508 pagini); Paul Bary, *Les colloïdes métalliques. Proprietés et préparations* (1920, 95 pagini); Paul Bary, *Les colloïdes dans l'industrie. Le caoutchouc* (1923, 255 pagini); numeroase reviste, ca Revue générale des colloïdes, Kolloid Zeitschrift etc.

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂŢII
„ALEXANDRU IOAN CUZA“ DIN IAŞI
700511 Iaşi, Păcurari 9, tel./fax 0232 314947
Apărut: 2010
Comanda:475



Informaţii şi comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

Profesorul **Petru Bogdan** (1873-1944),
personalitate de prim rang a științei,
este inițiatorul chimiei fizice în România.
A obținut licența la Facultatea de Științe din Iași
și, ulterior, lucrează în Germania cu Ostwald și Van't Hoff.
Obține titlul de doctor în Germania cu o teză referitoare
la numerele de transport ale ionilor. În anul 1924 profesorul
Petru Bogdan primește titlul de *doctor honoris causa*
al Universității din Nancy iar în anul 1926 este ales
membru titular al Academiei Române.

În intervalul 1921-1929, profesorul **Petru Bogdan**,
de la Facultatea de Științe a Universității din Iași,
a publicat primul curs de chimie fizică din România,
intitulat *Introducere în studiul chimiei fizicale*.
Volumul de față reia integral
partea a II-a a acestui curs.

Mircea-Odin Apostu

www.editura.uaic.ro



EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA" IAȘI